

0 776955

На правах рукописи



КАДЫРОВ РАМЗИС РАХИМОВИЧ

**МЕТОДЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ВОДОПРИТОКА ПРИ СТРОИТЕЛЬСТВЕ
И ЭКСПЛУАТАЦИИ СКВАЖИН**

Специальности: 25.00.17 - Разработка и эксплуатация нефтяных
и газовых месторождений;

25.00.15 - Технология бурения и освоения скважин

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Бугульма – 2009

Работа выполнена в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть) ОАО «Татнефть»

Научный консультант: доктор технических наук, академик АН РТ
Ибатуллин Равиль Рустамович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Поляков Владимир Николаевич
доктор технических наук, профессор
Хисамутдинов Наиль Исмагзамович
доктор химических наук, профессор,
член – корреспондент АН РТ
Романов Геннадий Васильевич

Ведущее предприятие: Общество с ограниченной ответственностью
«РОСНЕФТЬ – УФАНИПИНЕФТЬ»

Защита состоится 18 июня 2009 г. в 14.00 ч. на заседании диссертационного совета Д 222.018.01 в Татарском научно-исследовательском и проектном институте нефти (ТатНИПИнефть) ОАО «Татнефть» по адресу: 423236, Республика Татарстан, г. Бугульма, ул. М. Джагиля, 32.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Татарского научно-исследовательского и проектного института нефти.

Автореферат разослан «30» апреля 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000547482

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук

И.В. Львова

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы

В настоящее время большинство нефтяных месторождений России и, в частности, Республики Татарстан находятся на поздней стадии разработки, которая характеризуется снижением уровня добычи нефти и ростом обводненности добываемой продукции, что является одной из причин, способствующих выходу скважин из действующего фонда.

В России насчитывается около 122 тысяч нефтяных и газовых скважин, и в 30 % из них продукция содержит более 70% воды. Эксплуатация таких скважин, особенно на поздней стадии разработки, в рамках действующей законодательной (прежде всего, налоговой) системы часто становится убыточной для нефтедобывающих компаний. В результате количество неработающих скважин доходит до 30 тысяч и ежегодно увеличивается.

В зависимости от влияния на показатели разработки извлекаемую попутно с нефтью воду можно разделить на два вида. К первому виду относится закачиваемая вода, отбор которой оказывает двойное влияние: с одной стороны, результатом этого является увеличение коэффициента нефтеотдачи пластов, а с другой стороны при этом может возрасти себестоимость добываемой нефти. Ко второму виду относится связанная и подошвенная вода на участке добывающей скважины, отбор которой удорожает себестоимость нефти и осложняет выработку пластов.

Мероприятия по ограничению притока вод первого вида предусматривают изоляцию промытых пропластков, отключение обводненных пластов из разработки, ограничение притока закачиваемых вод из разработки выравниванием профиля приемистости нагнетательных скважин и нахождение оптимальных величин отбора ее из пласта. Мероприятия по ограничению притока вод второго вида сводятся к улучшению качества цементирования эксплуатационных колонн при строительстве скважин (первичное крепление) и водоизоляционных работ при эксплуатации (вторичное крепление).

Несмотря на широкие масштабы проведения водоизоляционных работ (ВИР) их успешность при креплении и эксплуатации скважин в ряде геолого-физических условий недостаточно высокая. Задача повышения успешности этих работ требует создания материалов, не только восстанавливающих герметичность заколонного пространства, но и максимально снижающих проницаемость наиболее интенсивно обводнившегося пропластка для исключения поступления воды из него.

Подобным требованиям могут отвечать легко фильтрующиеся материалы с избирательным селективным тампонированием. Селективный тампонирующий материал закупоривает лишь пласты и каналы, насыщенные водой, и извлекается при эксплуатации вместе с пластовой жидкостью из нефтенасыщенных интервалов. Результатом селективной изоляции может быть как полное отключение обводненного пласта (пропластка), так и ликвидация заколонной циркуляции.

Наличие ряда проблем, связанных с высокой обводненностью добываемой продукции и недостаточной эффективностью технологий ограничения водопритока, указывает на актуальность задачи совершенствования технологий и тампонажных составов для водоизоляционных работ. Эффективность ВИР может быть существенно увеличена при определении оптимальных геолого-технических условий для применения известных технологий, а также за счет разработки новых тампонажных составов, обладающих более высокими технологическими характеристиками и повышенной изолирующей способностью.

Цель диссертационной работы

Создание технологического комплекса на основе новых методов и тампонирующих составов, повышающего надежность и эффективность водоизоляционных работ при строительстве и эксплуатации скважин в различных геолого-физических условиях.

Задачи исследований

1. Анализ и обобщение современного состояния технологий водоизоляционных работ, анализ процессов и явлений в продуктивных пластах и крепи скважин, приводящих к снижению обводненности, и обоснование области применения разрабатываемых технологий.

2. Разработка общих технологических методов тампонирования скважин полимерными материалами с целью формирования качественного гидроизолирующего экрана при ограничении водопритока.

3. Исследования процессов фильтрации, структурирования, деструкции тампонирующих материалов в поровом объеме и глинистой корке в присутствии пластовых флюидов применительно к методам ограничения водопритока и доподъема цемента за эксплуатационной колонной.

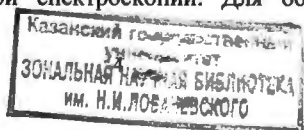
4. Разработка комплекса технологий по ограничению водопритока, устранению негерметичности эксплуатационных колонн и заколонных перетоков.

5. Модифицирование тампонажных материалов, предназначенных для ликвидации осложнений и повышения качества крепления при бурении и эксплуатации скважин.

6. Разработка технологий по производству тампонирующих материалов и технологических жидкостей на базе местного сырья, полуфабрикатов и промышленных отходов.

Методы решения поставленных задач

В диссертации обобщены результаты промысловых работ на скважинах, данные теоретических и экспериментальных исследований, проведенных с применением современных методов: моделирования технологических процессов на физических моделях пласта, определения физико-механических характеристик тампонажного камня, дифференциально-термического, электронно-микроскопического, рентгенографического и рентгено-флюоресцентного анализов, ядерно-магнитной и инфракрасной спектроскопии. Для обработки результатов



экспериментов и опытно-промышленных работ применялись методы математической статистики.

Научная новизна

1. Впервые созданы полимерметаллические комплексы на основе сополимеров акриловых кислот с катионами железа, меди, алюминия, стойкие в пластовых жидкостях, избирательно тампонирующие водонасыщенные каналы продуктивного пласта.

2. Подтверждено, что средние размеры глобулярных ассоциатов гидролизованного полиакрилонитрила в водных растворах сопоставимы со средними размерами поровых каналов и зависят от плотности электрического заряда на полимерной цепи, а также от концентрации и вида добавленной соли, вследствие чего происходит осаждение полимера в порах и каналах пласта. Доля закупоривающего эффекта, обусловленная осаждением полимера, находится в пределах 40-70 % от общего эффекта изоляции, а остальные 60-30 % связаны с адсорбционными и реологическими свойствами полимера.

3. Научно обоснованы и разработаны водоизоляционные составы на основе олигомеров алкиловых эфиров ортокремниевых кислот для условий терригенных и карбонатных коллекторов. Установлена прямая зависимость скорости экзотермической реакции структурирования этих олигомеров от концентрации структурообразователя и обратная от величины минерализации пластовой воды и содержания тонкодисперсного диоксида кремния.

4. Рентгенографическими, электронно-микроскопическими и стендовыми исследованиями установлены два типа структурирования, происходящие в коллоидно-коагуляционной микроструктуре, глинистой корке:

- микроструктура монтмориллонита глинистой корки под воздействием катионов поливалентных металлов, содержащихся в пластовой воде или фильтрате цементного раствора, перестраивается и формирует рыхлосвязанную макроструктуру с повышенной проницаемостью и пониженной прочностью, что существенно снижает герметичность контактной зоны «порода-глинистая корка-цементный камень».

- коллоидные частицы глинистой корки при контактировании с составами на основе олигомеров синтетических смол и их отвердителей армируются сшитыми макромолекулами полимера, что приводит к повышению герметичности контактной зоны.

5. С помощью методов инфракрасной и ядерногомагнитнорезонансной спектроскопии доказано, что в щелочной и кислой среде в композиции на основе ацетоноформальдегидной и карбамидоформальдегидной смол образуются интерполимерные комплексы за счет водородных связей с последующей их пространственной сшивкой при поликонденсации.

6. Разработан технологический комплекс эффективного ограничения водопритока, включающий новые тампонирующие составы и научно

обоснованные технологические методы приготовления этих составов в стволе скважины или самом пласте.

7. Новизна технических и технологических решений, полученных в ходе исследований, защищена 27 патентами РФ на изобретения. Рекомендованы к промышленному внедрению 20 технологий.

Основные защищаемые положения

1. Методические подходы по оптимизации целенаправленного синтеза и модификации тампонирующих материалов при разработке составов с заданными физико-химическими свойствами. Разработка и совершенствование методов структурирования тампонирующих материалов непосредственно в пласте и контактной зоне «порода-глинистая корка-цементный камень-обсадная колонна».

2. Комплекс усовершенствованных технологий, новых способов, устройств и составов, обеспечивающих селективное ограничение водопритока в терригенных и карбонатных коллекторах, увеличение дополнительной добычи нефти и уменьшение ее потерь, эффективное проведение природоохранных мероприятий в процессе строительства и эксплуатации скважин.

3. Методические основы по подбору тампонирующих материалов на полимерной основе, их комплексному применению для ограничения водопритока при первичном креплении и эксплуатации скважин.

4. Создание и совершенствование технологических процессов получения тампонирующих материалов из местного сырья, полуфабрикатов и промышленных отходов. Разработка методических основ совместной добычи нефти и пластовой воды, технологий переработки пластовой воды для получения ценных химических материалов, модификаторов тампонажных растворов и технологической жидкости для глушения скважин.

Практическая ценность и реализация работы

Выполненные исследования легли в основу разработки комплекса технологий по ограничению водопритока при строительстве и эксплуатации скважин, который широко реализован в промышленном масштабе:

- технология ограничения притока вод в нефтяные скважины с использованием сополимеров акриловых кислот и алюмохлорида (РД39-0147585-88);

- технология ограничения притока вод в нефтяные скважины с применением реагента МАК-ДЭА (РД39-3-1169-84). Суммарный экономический эффект от этих технологий по 83 скважинам, которые проводились под надзором автора, составил 11,828 млн. рублей. Общий объем внедрения - 350 скважин, экономический эффект 33,53 млн рублей;

- технология по применению водоизоляционных композиций на основе гидролизованного полиакрилонитрила (гипана) для ремонтно-изоляционных работ в скважинах (РД 153-39.2-517-07) внедряется с 1974 года. Общий объем внедрения по ОАО «Татнефть» составил 3000 скважин, экономический эффект 240 млн. рублей;

- технология ограничения притока вод в нефтяные скважины с использованием кремнийорганического продукта 119-296Т (РД39-0147585-93) применяется в ОАО «Татнефть» с 1993 года. Суммарный экономический эффект от технологии на 69 скважинах, проведенных под надзором автора, составил 16,2 млн. рублей. Общий объем внедрения по ОАО «Татнефть» и ГУП «Ингушнефтегазпром» - 170 скважин, экономический эффект 93,9 млн. рублей;

- технология по проведению ремонтно-изоляционных работ с использованием кремнийорганической жидкости «Силор» (РД 153-39.1-316-03) применяется с 2004 года. Общий объем внедрения - 18 скважин с экономическим эффектом 1,4 млн. рублей;

- технология ликвидации нарушений эксплуатационной колонны и негерметичности цементного кольца (с использованием ацетоно-формальдегидной смолы РД 153-39.0-275-02) применяется с 2004 года. Общий объем внедрения - 41 скважина с экономическим эффектом 5,9 млн. рублей;

- технология ограничения притока вод в нефтяные скважины с использованием нефтепираносернокислотной смеси (РД 39-0147-585-059-91) применялась в 1991-1996гг. Общий объем внедрения - 192 скважины, экономический эффект 14,8 млн. рублей;

-технология ограничения водоприток в скважины композициями на основе жидкого стекла (РД 153-39.0-274-02) применяется с 2004 года. Общий объем внедрения в ОАО «Татнефть» составил 72 скважины, экономический эффект 7,2 млн. рублей и с суммарной дополнительной добычей по нефти на 52 скважинах ПФ «Эмбаунайгаз» Республика Казахстан 10347 тонн;

- технология с использованием составов на основе цемента с добавками аэросилов (дополнение к РД 39-0147009 «Технология ремонтно-изоляционных работ», включающая выбор тампонажного материала) применялась в 1986-87 гг. ОАО «Татнефть» и НГДУ «Урайнефть». Общий объем внедрения - 152 скважины, экономический эффект 16,4 млн. рублей;

- технология наращивания цементного кольца с использованием облегченных органоминеральных тампонажных материалов (РД 39-153-39.0-325-04) в настоящее время находится на стадии внедрения. Реализована на 5 скважинах с экономическим эффектом 870,6 тыс. рублей;

Разработан проект установки по получению технологической жидкости из пластовой девонской воды, пригодной для глушения скважин и модификации цементных растворов. По предложенному проекту предусмотрено получение ряда попутных продуктов: поваренной соли (ТУ 9192-076-00209527-96 «Соль поваренная пищевая "Девонская"», гигиенический сертификат № 006319 «Соль поваренная пищевая "Девонская"», выданный Городским центром Госсанэпиднадзора г. Санкт-Петербург от 18.08.1996 г.) йода, брома и их производных.

Обоснованы перспективные направления по альтернативному использованию промышленной, энергетической инфраструктуры и трудовых ресурсов для создания сервисных производств по получению

тампонирующих материалов и переработке пластовой воды с извлечением химических реагентов, пригодных для применения в нефтедобыче и химической промышленности.

Предложены новые способы совместной разработки залежей нефти и пластовой воды на месторождении, позволяющие уменьшить обводненность продукции в добывающих скважинах и не влияющие отрицательно на извлечение нефти на месторождении с последующим использованием извлекаемой и облагороженной пластовой воды для модификации тампонажных растворов, приготовления технологических жидкостей и получения из нее ценных химических продуктов на основе запатентованных методов переработки пластовой воды.

На базе предпроектных исследований обоснована и составлена «Целевая программа комплексного использования пластовых вод нефтяных месторождений Республики Татарстан», одобренная постановлением Кабинета Министров Республики Татарстан за № 564 от 17.08.2001 года.

В целом разработанные под руководством и с участием автора технические и технологические решения отражены в РД и реализованы более чем на 4000 скважинах с суммарным экономическим эффектом 414 млн. рублей (в ценах 2008 г.).

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались на международных, региональных научно-технических конференциях, симпозиумах и совещаниях:

- на Всесоюзном семинаре «Пути совершенствования ремонтно-изоляционных работ в нефтедобыче и бурении», г. Гомель, 1981 г.;
- на Всесоюзном семинаре «Водорастворимые полимеры», г. Иркутск, 1982 г.;
- на 3-х научно-технических конференциях Казанского химико-технологического института имени С.М. Кирова, 1979-1982 гг.;
- на Всесоюзных координационных совещаниях в области техники и технологии ремонта скважин, г. Туапсе, 1985-1988 гг.;
- на Всесоюзном совещании «Процессы студнеобразования в растворах полимеров», г. Саратов, 1985 г.;
- на XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, г. Баку, 1981 г.;
- на II Всероссийской научно-технической конференции «Моделирование технологических процессов бурения, добычи и транспортировки нефти и газа на основе современных информационных технологий», Тюмень, ТюмГИГУ, 2000 г.;
- на VII Московском международном Салоне промышленной собственности «Архимед», Москва, 2004 г.;
- на научно-практической конференции VIII международной выставки «Нефть, газ и нефтехимия», Казань, 2001 г.;
- на научно-практической конференции «Новейшие методы увеличения нефтеотдачи пластов - теория и практика их применения», Казань, 2001 г.;

- на юбилейной научно-методической конференции «III Кирпичниковские чтения», Казань, КГТУ 2003 г.;
- на XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии «Материалы и нанотехнологии», Казань, 2003 г.;
- на II Всероссийской научно-технической конференции «Разработка, производство и применение химических реагентов в нефтяной и газовой промышленности», Москва, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004 г.;
- на III Всероссийской научно-технической конференции «Нефтепромысловая химия», Москва, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007 г.;
- на Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективные развития производств йода, брома и антипиренов», г. Саки, Украина, Республика Крым, 2006 г.;
- на V ежегодной международной научно-практической конференции, посвященной 45-летию СевКавНИПИгаза «Проблемы добычи газа, газового конденсата, нефти», г. Кисловодск, 2007 г.;
- на II Международной научно-практической конференции «Современные технологии капитального ремонта скважин и повышения нефтеотдачи пластов. Перспективы развития», Геленджик, Краснодарский край, 2007 г.;
- на секциях Ученых советов и научно-технических совещаниях ТатНИПИнефть, ВНИИнефть, СвердНИИхиммаш, АО НК «Мунайнефтегаз» Казахстан, ГУП «Ингушнефтегазпром», ОАО «Калмнефть» Республика Калмыкия, ВНИИгалургии, НПО «Бурение» Краснодар, фирмы «Chema Balke-Durr» Германия.

Публикации

По результатам представленных в работе исследований опубликовано 76 научных работ, в т.ч. 2 монографии, региональное справочное руководство, 40 статей и тезисов докладов, из них 12 печатных работ в источниках, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ, получено 12 авторских свидетельств и 21 патент на изобретения. Выпущено 24 руководящих документа отраслевого и регионального значений.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и приложений. Работа содержит 328 страниц машинописного текста, 89 рисунков, 87 таблиц, 307 библиографических ссылок и приложения на 27 страницах.

Содержание работы

Во введении определены основная цель и направление исследований, обоснованы актуальность и важность проблемы по снижению обводненности добываемой продукции и интенсификации добычи нефти путем проведения водоизоляционных работ с использованием полимерных материалов.

Отмечено, что данная проблема в нефтяной отрасли является одной из приоритетных в поддержании стабильности действующего фонда скважины, что в конечном итоге предопределяет плановую добычу нефти.

Большой вклад в решение теоретических и практических вопросов ограничения водопритока в скважинах, фильтрации и структурирования полимерных систем в пористой среде при формировании гидроизоляционного экрана внесли ученые и исследователи Ахмедов К.С., Алмаев Р.Х., Алтуннина Л.К., Блажевич В.А., Барабанов В.П., Газизов А.Ш., Гарифов К.М., Габдуллин Р.Г., Гончарова Л.В., Горбунов А.Т., Земцов Ю.В., Ибатуллин Р.Р., Курочкин Б.М., Кравченко А.В., Каргин В.С., Крупин С.В., Кузнецов Е.В., Кувшинов В.А., Клещенко И.И., Липатов Ю.С., Муслимов Р.Х., Маляренко И.И., Нерпин С.В., Орлов Г.А., Поддубный Ю.А., Поляков В.Н., Перунов В.П., Рябоконь С.А., Романов Г.В., Сидоров И.А., Ситников Н.Н., Старшов М.И., Стрижнев В.А., Скородиевская Л.А., Телков А.П., Усов С.В., Усачев П.М., Уметбаев В.Г., Умрихина Е.В., Френкель С.Я., Хисамутдинов Н.И., Шумилов В.А., Юсупов И.Г., Ягофаров А.К. и другие. Из зарубежных ученых вопросами водоизоляции активно занимались E.J.Burcik, J.R. Williams, B.J. Knight, E.J. Junch, M. Masket, Y.A. Pope, F.W. Smith, Y.J. Hirasakia, E. Doark, C.A. Einarsei, R.J. Engight, W.Y. Martin, N.N. Nimerk, C.N. Rankin, E.A. Richardson, D.D. Sparline, H.D. Woodard.

В первой главе показано, что современный этап разработки Ромашкинского месторождения характеризуется снижением эффективности отбора нефти, ухудшением структуры запасов и ростом обводненности скважин до критических значений. Доля трудноизвлекаемых запасов, составлявшая от начальных извлекаемых запасов (НИЗ) 38,7%, по текущим извлекаемым запасам (ТИЗ) достигла 78,6%. Из высокопродуктивных коллекторов отобрано более 93 % НИЗ. В то же время темпы отбора НИЗ по слабопроницаемым коллекторам составляют 1-1,5 %.

Вся терригенная часть горизонта D_1 представляет собой единый гидрогеологический резервуар, в результате чего большинство площадей Ромашкинского месторождения характеризуется наличием обширных водонефтяных зон (ВНЗ).

Кроме того, динамичные и труднопрогнозируемые процессы гидродинамического воздействия ведут к существенным изменениям пластового давления по разрезу и площади месторождения, что осложняет гидродинамические условия при проектировании технологических процессов заканчивания скважин, ухудшает показатели освоения объектов эксплуатации, снижает производительность скважин (дебит и приемистость) и коэффициент продуктивности.

Именно поэтому в процессе эксплуатации выполняются большие объемы ВИР, доля которых в общем балансе КРС составляет 7-9%, а по мере роста обводненности продукции более 50% повышается до 12-14 %.

Сложные гидродинамические и технические условия проведения водоизоляционных работ обусловили разработку и развитие физико-химических методов ограничения водопритоков в нефтяные скважины. Наиболее широкое промышленное применение при этом находят водоизолирующие композиции на основе акриловых полимеров, жидкого стекла, а также тампонажные смеси на базе тампонажных цемента,

этилсиликатов, гидрофобной кремнийорганической жидкости, гипса, шлака и их модификаций, полимерцементов и т.д.

Обводнение добываемой продукции может произойти вследствие нарушения целостности цементного кольца и негерметичности обсадных колонн в интервале залегания водоносных коллекторов. Поступление пластовых флюидов в скважину происходит через интервалы перфорации за счет заколонной циркуляции из выше- или нижележащих водоносных пластов. Разрушение цементного кольца в удалении от эксплуатационного фильтра не приводит к поступлению пластовых флюидов в скважину. Но при этом появляются перетоки между коллекторами, вскрытыми при строительстве скважины, приводящие к усилению коррозии обсадных колонн, и являющиеся недопустимыми с экологической точки зрения.

Для нефтяных месторождений, находящихся на поздней стадии разработки, характерно обводнение добываемой продукции за счет прорыва или подтягивания воды к продуктивной части коллектора. Прорыв воды возможен по пропласткам неоднородного пласта. Причиной этого типа обводнения является наличие в разрезе нефтяного коллектора высокопроницаемых интервалов, по которым происходит первоочередное продвижение фронта контурных или закачиваемых с целью поддержания пластового давления вод. Часто обводнение добываемой продукции происходит вследствие образования конуса подошвенной воды. Вытеснение нефти происходит за счет продвижения ВНК, приводящего к постепенному, но непрерывно увеличивающемуся росту содержания воды в продукции скважины.

Снизить обводненность добываемой продукции и интенсифицировать добычу нефти позволяют, в частности, технологии физико-химического воздействия на пласты. Воздействие может осуществляться как со стороны нагнетательных, так и со стороны добывающих скважин. Методы снижения обводненности и интенсификации добычи нефти, основанные на процессах со стороны нагнетательных скважин, как правило, требуют длительного крупномасштабного применения и больших затрат. Поэтому во многих случаях целесообразно проведение ВИР на добывающих скважинах.

Основной объем ВИР составляют работы по герметизации эксплуатационных колонн, ликвидации заколонных перетоков и ограничению водопритока из обводненных нефтяных коллекторов, осуществляемые посредством тампонирования. При тампонировании результативность ВИР определяется свойствами используемой водоизоляционной композиции. Таким образом, для успешного применения водоизоляционных композиций необходимо учитывать их преимущества и недостатки.

Критический обзор процессов структурирования полимеров в поровом объеме горных пород в присутствии пластовых флюидов позволил выдвинуть следующие основные требования к полимерным материалам, рекомендуемым для проведения ВИР в зависимости от геолого-технических условий:

1. Осадкообразующие и гелеобразующие полимерные материалы должны взаимодействовать с пластовыми водами; размеры образующихся в растворах ассоциатов должны быть достаточными для перекрытия поровых каналов и трещин и адсорбироваться на породе для формирования в поровом пространстве пристенных слоев, уменьшающих фазовую проницаемость по воде.

2. Олигомеры полимерных материалов должны отверждаться на основе реакций поликонденсации, поскольку степень конверсии их в поровом объеме пласта выше, чем при других видах полимеризации.

3. Общими требованиями для полимерных материалов, независимо от вида структурирования, является достаточная адгезия к породе в присутствии пластовых флюидов, способность к селективной адсорбции по отношению к гидрофильным минералам с образованием хемосорбционных связей, способность противостоять агрессивным воздействиям пластовых жидкостей и факторам, связанным с интенсификацией разработки.

Вторая глава посвящена теоретическому и экспериментальному обоснованию, конкретизации общего методического подхода к разработке тампонирующих материалов на основе акриловых полимеров. Полимеры на основе кислот акрилового ряда обладают комплексом свойств, отвечающих требованиям к перспективным водоизолирующим материалам. Наличие карбоксильных ионогенных групп обуславливает растворение полимеров в наиболее доступном растворителе - воде, взаимодействие с электролитами, содержащимися в пластовых водах, и образование при этом прочной тампонирующей полимерной массы. Сополимеры на основе акриловых кислот обладают преимуществом по сравнению с другими водоизолирующими реагентами, так как могут сочетать в себе как гидрофильные, так и гидрофобные свойства. Причём, оптимальная совместимость этих свойств, соответствующая максимальной фазовой проницаемости по нефти и минимальной по воде, поддается регулированию. В работе показано, что сополимеры обладают селективными водоизолирующими свойствами относительно водоносного пласта вследствие избирательной фильтрации в водонасыщенную часть пласта, отсутствия взаимодействия в углеводородной среде с электролитами, заполняющими поровый объем, и минералами, составлявшими пласт. Приведенные в диссертации результаты промысловых работ, с использованием гидролизованного полиакрилонитрила, показывают значительный прирост по дебиту нефти и ограничение добычи попутной воды по сравнению с другими водоизолирующими реагентами.

В настоящей работе изучено взаимодействие гидролизованного полиакрилонитрила (гипана) и сополимера метакриловой кислоты с её диэтиламмониевой солью (сополимер МАК-ДЭА) с ионами многовалентных металлов. Установлено, что при взаимодействии гипана с солями трёх- и двухзарядного железа в водных растворах происходит образование полимерметаллических комплексов, стойких относительно пресных и минерализованных вод.

В ходе исследований с привлечением термографии, химического и рентгенофлуоресцентного анализа было установлено, что гидролизированный полиакрилонитрил образует с катионами железа /III/ и /II/ и меди комплексные соединения. Состав этих комплексов приведен в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что мольное отношение карбоксильных групп и металлов находится в пределах 1,25-1,53.

Таблица 1 - Состав металлополимерных комплексов

Вид катиона	Содержание металлов, %		Содержание азота, %		Содержание карбоксильных групп, мольн, %	Мольное отношение карбоксильных групп и металлов
	масс.	мольн.	масс.	мольн.		
Cu^{2+}	22,2	35	2,9	21,0	44	1,25
Fe^{2+}	17,9	32	2,9	21,0	47	1,47
Fe^{3+}	15,9	28	2,9	21,0	43	1,53

Большее число карбоксильных групп, входящих в состав полимерного лиганда, не может координироваться вокруг иона металла ввиду стерических трудностей. Ненасыщенные координационные связи заполняются более подвижными молекулами воды. Комплексообразование наблюдается при взаимодействии гидролизованного полиакрилонитрила с катионами алюминия, что подтверждается повышенной стойкостью тампонирующей массы, полученной таким способом, к пластовым жидкостям.

Исследования взаимодействия ионов кальция с исследуемыми сополимерами показали, что они носят электростатический характер. Получаемая при этом полимерная масса неустойчива к опресненным пластовым жидкостям.

Необходимо отметить, что стойкость полученных полимер-металлических комплексов по отношению к пластовой воде с любой степенью минерализации и нефти девонского и бобриковского горизонта Ромашкинского месторождения высокая. Эти данные явились предпосылкой для разграничения области практического применения комплексов гипана и сополимера МАК-ДЭА при ограничении водопритокров в нефтяных скважинах.

На процесс фильтрации и взаимодействия исследуемых сополимеров в пористой среде оказывают влияние размеры ассоциатов макромолекул полимера в растворе, которые зависят от многих факторов, в том числе pH раствора, присутствия солей и других добавок.

Электронно-микроскопические данные показывают, что среднечисловой диаметр глобулярных образований гипана зависит от

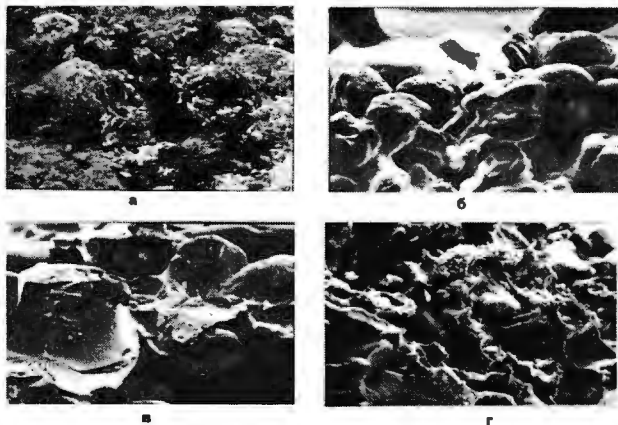
плотности заряда по полимерной цепи, а также природы и концентрации добавленных катионов. Сопоставление полученных размеров глобул гипана с осредненными размерами поровых каналов свидетельствует о существовании части порового пространства, недоступного фильтрующимся полимерным макромолекулам, что сказывается на водоизолирующих свойствах гипана.

Были проведены исследования по оценке степени заполнения порового объема исследуемыми сополимерами. В качестве сравнительных объектов использовались отверждающаяся фенолформальдегидная смола ТСД-9 и уретановый форполимер УФП-50А. Заполнение порового объема гипаном или сополимером МАК-ДЭА происходит на 8-16%. Смола ТСД -9 и уретановый форполимер заполняют поровый объем на 42-55%. Таким образом, при фильтрации раствора гидролизованного полиакрилонитрила и сополимера МАК-ДЭА в кварцевом песчанике, насыщенном хлоридами кальция или железа, происходит частичное перемешивание раствора полимера и электролита, сопровождающиеся осаждением полимера. Доля закупоривающего эффекта, обусловленная этим фактором, находится в пределах 40-70% от общего эффекта. При поликонденсации смолы ТСД-9 или гидролизе уретанового форполимера УФП-50А в поровом объеме кварцевого песчаника водоизолирующие свойства проявляются, в основном вследствие заполнения порового объема.

Водоизолирующие свойства, получаемые при использовании систем «гипан-хлорное железо» и «сополимер МАК-ДЭА-хлористый кальций», выше, чем у системы «гипан – хлористый кальций». Электронно-микроскопические снимки, полученные на японском растровом электронном микроскопе «MINI-SEM», приведенные на рис.1, показывают, что осаждение исследуемых сополимеров в свободном объеме приводит к образованию монолитного твердого осадка.

Осадкообразование сополимеров на поверхности кварцевого песчаника при воздействии хлористого кальция происходит в виде рыхлого пористого слоя, имеющего большую удельную поверхность, что обусловлено уменьшением подвижности макромолекул вследствие взаимодействия сополимеров с кварцевым песчаником, приводящего к затруднению протекания релаксационных процессов. Формирование осадков из водного раствора гипана в присутствии хлорного железа в поровом объеме протекает с образованием частиц коллоидной степени дисперсности, поскольку повышается энергия взаимодействия кварца с полимерами.

Выполненные экспериментальные исследования позволили разработать технологию ограничения водопритока с использованием сополимера МАК-ДЭА и усовершенствовать технологию изоляции вод гипаном с целью расширения области применимости. Испытания разработанных водоизолирующих систем на основе гипана и сополимера МАК-ДЭА были проведены на нефтяных месторождениях объединения «Татнефть». Объект эксплуатации был представлен терригенными отложениями девона и карбона.



а) гипан + хлористый кальций; б) гипан + хлорное железо; в) смола ТСД-формалин; г) уретановый полимер УФП-50А, гидролизванный водой

Рисунок 1-Электронно-микроскопические фотографии порового пространства кварцевого песчаника, закупоренного полимерами (увеличение 100^х).

Количество эксплуатируемых пластов одного объекта составляло не более двух. Обводненность добываемой продукции была не менее 70%.

Испытания гипана при искусственной минерализации пласта-обводнителя солями железа и алюминия проводились для подошвенных и „нижних” вод с минерализацией 1000-1100 кг/м³. Сополимер МАК-ДЭА использовался для изоляции подошвенных вод с минерализацией 1140-1180 кг/м³.

Анализируя результаты работ, проведенных на скважинах, следует отметить, что наилучшие результаты достигаются при предварительном закачивании полимера и в последующем закачивании электролита; порционном закачивании полимера и электролита.

Технология ограничения водопритока с использованием гипана при искусственной минерализации пласта-обводнителя алюмохлоридом применялась на скважинах с успешностью 75% и длительностью эффективного периода работ скважин более 18 месяцев.

Технология изоляции вод с использованием реагента МАК-ДЭА применялась на скважинах с успешностью 80% и длительностью эффективного периода 14 месяцев.

В третьей главе приводятся результаты исследований по разработке технологических процессов ремонтно-изоляционных работ с использованием кремнийорганических соединений и синтетических смол.

Тампонирующие материалы на основе кремнийорганических соединений (КОС) нашли широкое применение на нефтяных месторождениях Краснодарского края и Сибири. Это составы, включающие алкоксисилоксаны (АКОР, ВТС-1 и ВТС-2), олигоорганозтокси-

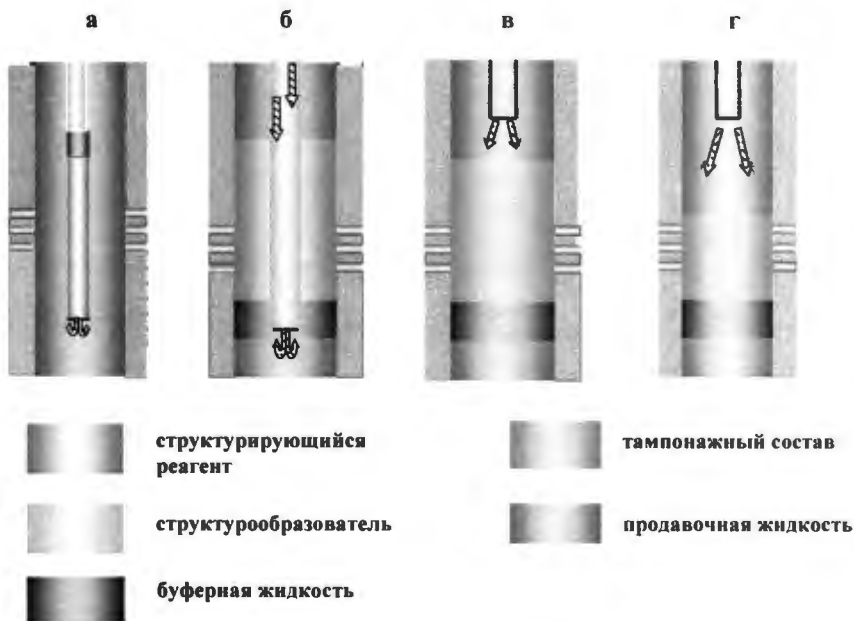
хлорсилоксаны (продукт 119-204). Однако эти составы имеют ряд недостатков: АКОРы предпочтительно использовать при повышенных температурах коллектора, так как в температурном диапазоне 20-30⁰С время отверждения сильно замедляется. Благодаря присутствию в составе АКОРа хлоридов титана или железа, он коррозионно активен и может преждевременно отверждаться при хранении. Продукт 119-204 нестабилен в процессе доставки его в пласт.

В связи с рядом преимуществ, присущих кремнийорганическим жидкостям: хорошей фильтруемостью в пласт; низкой температурой замерзания; стойкостью получаемой тампонирующей массы к температуре и пластовым жидкостям, нами разработаны и внедрены на предприятиях ОАО «Татнефть» кремнийорганические продукты 119-296Т (ТУ 2229-266-05763441-99), 119-296И (ТУ 2229-519-05763441-2007), на основе кубовых остатков тетраэтоксисилана, являющегося сравнительно дешевыми реагентами. Кубовые остатки содержат эфиры ортокремниевых кислот. Кроме того, эфир ортокремниевой кислоты легко гомогенизируется, при этом образуются однородные нерасслаивающиеся смеси с водой. Было установлено, что в качестве гомогенизирующих добавок можно использовать: поверхностно-активные вещества, нейтральные сорастворители (метилкарбинол, кетоны), активные сорастворители (полигликоли, органические кислоты и др.).

В процессе работ с продуктом 119-296Т была отмечена высокая чувствительность сроков отверждения композиций на основе этих продуктов к температуре и концентрации соляной кислоты, поэтому были отработаны рецептуры для зимнего, весенне-зимнего и летнего периода времени. Для зимнего периода в качестве одной из составляющих использовалась пластовая вода горизонта Д₁ плотностью 1180 кг/м³, а для летнего периода – пресная техническая вода.

Исследования динамики структурирования на основании изменения динамической вязкости от времени показали, что составы с содержанием продукта, разбавляемые пресной водой, набирают динамическую вязкость быстрее, что объясняет более высокую эффективность тампонажных составов при ограничении водопритока вод с низкой минерализацией.

С целью снижения риска возникновения аварийной ситуации в процессе водоизоляционных работ, с одновременным повышением эффективности изоляции зон водопритока был разработан способ приготовления быстросхватывающегося тампонажного состава в зоне изоляции. При использовании этого способа инициатор структурирования вводится в структурирующийся реагент непосредственно в интервале изоляции, при подъеме колонны насосно-компрессорных труб. В скважину спускаются насосно-компрессорные трубы, глубина спуска которых определяется с таким расчетом, чтобы исключить оставление тампонажного состава в эксплуатационной колонне после его продавки в изолируемый интервал (рис. 2).



а) – закачивание компонентов в НКТ; б) – продавливание в межтрубное пространство; в) – смешивание компонентов в скважине; г) – продавливание в изолируемый интервал

Рисунок 2 - Схема приготовления и закачки быстросхватывающейся тампонажной композиции

Эффективность способа приготовления и закачивания быстросхватывающегося тампонажного состава на основе кремнийорганического продукта 119-296Т в интервале изоляции была испытана при проведении водоизоляционных работ на добывающей скважине № 16338 НГДУ «Алметьевнефть», эксплуатирующей пласты бобриковского горизонта. Результаты проведенных работ положительные. Дополнительная добыча нефти по скважинам, на которых были проведены водоизоляционные работы с использованием тампонажных составов на основе кремнийорганического продукта 119-296Т, в среднем составляет 350 т/скв. На скважине № 16338 суммарная дополнительная добыча нефти составила 831 т/скв.

В ходе изыскания новых тампонирующих составов разработан, поставлен на производство и апробирован в промышленных условиях кремнийорганический продукт «Силор». На него составлены и утверждены технические условия ТУ 2229-052-0576761-2003.

Силор получают химической переработкой отходов производства кремнийорганических резиновых смесей, герметиков, компаундов, образующихся при изготовлении резинотехнических изделий на основе

силиконовых каучуков. В процессе переработки образуется суспензия дисперсного кремнезёма (аэросила и белой сажи) в олигомерах алкиловых эфиров ортокремниевых кислот. Тампонажный состав может быть приготовлен смешиванием расчетных объемов кремнийорганического продукта «Силор» и товарной нефти с последующим добавлением водного раствора соляной кислоты. Из приготовленного состава формируется твердая водонерастворимая полимерная масса.

Исследования процесса структурирования составов на основе продукта «Силор» с различным содержанием аэросила и белой сажи показали, что с увеличением содержания дисперсного кремнезёма максимальная температура разогрева состава в процессе структурирования снижается. Содержащийся в кремнийорганическом продукте «Силор» дисперсный кремнезём выполняет роль стабилизатора реакции гидролитической поликонденсации.

Было исследовано влияние количества и концентрации компонентов на физико-механические свойства разработанного тампонажного состава и подобраны оптимальные рецептуры. Соляная кислота является инициатором структурирования, от ее содержания и концентрации в наибольшей степени зависит время отверждения тампонажного состава.

Физико-химические исследования синтетических смол применительно к ВИР были проведены на примере ацетоноформальдегидной (АЦФ) и карбамидоформальдегидной (КФЖ) смол.

Проведенные исследования полимерного состава на основе АЦФ показали возможность ее использования для ремонтно-изоляционных работ на скважинах. Однако применительно к процессам отверждения АЦФ принципиальную трудность представляет влияние объема приготавливаемой композиции на стабильность ее характеристик (табл.2).

Таблица 2 – Технологические характеристики полимерной композиции на основе ацетоноформальдегидной смолы (температура окружающей среды 20 °С).

№ п/п	Объем полимерного раствора, см ³	Состав раствора, см ³		Температура раствора при смешивании ингредиентов, °С	Время отверждения, мин.	
		АЦФ	10 % вод. р-р NaOH		начало	конец
1	100	91	9	23,0	285	410
3	400	364	36	25,0	195	285
4	500	455	45	26,0	175	275
5	900	819	81	27,5	120	185
6	1000	910	90	27,5	105	155
7	1200	1092	108	28,0	95	140
8	1500	1365	135	30,0	60	120

Как видно из таблицы 2, сроки отверждения малых объемов приготовленной композиции более длительные. При больших объемах скорость отверждения сильно возрастает, что связано с экзотермическим характером процесса отверждения, приводящего к сильному разогреву

системы. Различия в скоростях потерь тепла за счет рассеивания в окружающую среду и тепла, выделяемого при отверждении, приводит к нестабильности и неуправляемости процесса отверждения. Введение карбамидоформальдегидной смолы (КФЖ) замедляет процесс отверждения ацетоноформальдегидной смолы и позволяет достичь стабильности процесса отверждения независимо от объема приготавливаемой композиции. Отверждение композиции из смол АЦФ и КФЖ замедляется в сравнении со смолой АЦФ в два и более раза, приводя к небольшому подъему температуры и нарастанию вязкости. Как показали методы инфракрасной и ядерной магнитной спектроскопии, в смеси смол наблюдается образование интерполимерных комплексов с участием межмолекулярных водородных связей, что, в конечном итоге, ввиду стерических трудностей, приводит к замедлению роста линейных цепей и пространственной сшивки образующегося полимера.

Невысокая вязкость модифицированных смол в начальной стадии отверждения позволяет осуществлять закачку композиции в скважину при проведении ремонтно-изоляционных работ с меньшими энергозатратами и обеспечить лучшую проницаемость композиции в места нарушений герметичности скважины. Кроме того, смеси КФЖ и АЦФ стабильны в процессе отверждения: гелеобразование и отверждение не зависят от объема композиции, что связано с невысоким тепловыделением по сравнению с отверждением индивидуальных смол.

Необходимо также отметить, что срок хранения смеси смол составляет более года, что в шесть раз превышает срок хранения исходной карбамидоформальдегидной смолы.

Исследования прочностных характеристик полимерного камня, полученного из смеси смол и исходных смол, показали их высокую коррозионную стойкость по отношению к пластовым флюидам.

Технология ликвидации нарушений эксплуатационной колонны и негерметичности цементного кольца (с использованием разработанного состава из ацетоноформальдегидной смолы, пластовой воды и гидроксида натрия) принята к промышленному применению в ОАО «Татнефть». Проведены промысловые работы на 41 скважине с успешностью 70 %.

В ходе выполнения опытно-промысловых работ разработан новый способ ремонтно-изоляционных работ. Применение предложенного способа снижает риск возникновения аварийной ситуации в процессе ремонтно-изоляционных работ с одновременным повышением эффективности изоляции зон водопритока. Суть предложенного способа заключается в следующем. В скважину последовательно закачивают в зону водопритока полимерный состав и цементную суспензию. Закачку цементной суспензии осуществляют после закачки разделительной жидкости, проявляющей одновременно свойства отвердителя полимерного состава и ускорителя отверждения цементной суспензии. До и после разделительной жидкости дополнительно закачивают подушку пресной воды. При использовании этого способа происходит внутрислоевое смешивание полимерного состава,

содержащего отвердитель, с дополнительным количеством отвердителя для ускорения отверждения полимерного состава и предотвращения размыва его пластовой водой. Практически одновременно происходит смешивание переднего фронта закачиваемой цементной суспензии с разделительной жидкостью (ускоритель отверждения для цемента), что предотвращает размыв цементной суспензии и быстрое его отверждение.

По результатам промысловых испытаний с использованием данного способа с композицией на основе ацетоноформальдегидной смолы на 6 скважинах ОАО «Татнефть» успешность применения технологии составила 90 %.

Несмотря на большой ассортимент тампонирующих составов и многообразие технологий их применения, успешность работ по креплению скважин и водоизоляционным мероприятиям во многих случаях остается невысокой. Это обусловлено рядом факторов: сложностью приготовления и доставки тампонирующих составов в зону тампонирования, перемешиванием и разбавлением водоизолирующих составов с химически активными пластowymi жидкостями; нестабильностью химических реагентов; короткими сроками хранения вследствие изменения химического состава; взаимодействием с материалами емкостей хранения, окружающей атмосферой, сезонными изменениями температуры; зависимостью сроков структурирования тампонирующих составов от перепада температуры окружающей среды на дневной поверхности и в недрах Земли и многим другим. Все это, в конечном итоге, приводит к понижению качества водоизоляционных работ, а в отдельных случаях чревато осложнениями ВИР и возникновением аварийных ситуаций.

Исходя из результатов исследований и богатого промыслового опыта, обобщенного в диссертации, предлагается широкая гамма методов, позволяющих преодолеть вышеупомянутые трудности. Классификация этих методов представлена на рис. 3. Рассмотрим некоторые методы подробнее.

Для доставки и приготовления однородного тампонажного состава непосредственно в стволе скважины в зоне ВИР работ разработано устройство, приведенное на рисунке 4 (позиция а). Сроки схватывания тампонажного состава регулируются изменением концентрации инициатора структурообразования, залитого в изолированную камеру устройства. Конструкция устройства позволяет готовить и использовать тампонажные составы с коротким сроком отверждения.

После доставки устройства в интервал ВИР работ в НКТ создается давление путем закачивания продавочной жидкости. При достижении определенного давления разрушается диафрагма устройств, запорный узел на днище открывается. При открытии запорного узла компоненты тампонажного состава выходят из корпуса устройства, и происходит их смешение. Затем тампонажный состав продавливается в изолируемый интервал.

МЕТОДЫ УЛУЧШЕНИЯ ГИДРОИЗОЛИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СТОЛЕ СКВАЖИНЫ И ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЕ

Последовательный и порционный способ доставки тампонажных материалов в пласт. Введение между тампонирующим и закрепляющим материалами буфера, являющегося ускорителем отверждения для них

Приготовление тампонирующей смеси при доподъеме НКТ в эксплуатационной колонне. Использование:
 -двухсекционных контейнеров;
 -жидкостного смесителя с завихрителем;
 -синтетических смол для модификации глинистой корки и приствальной зоны;
 -цементных растворов с добавками синтетических смол при креплении продуктивной части пласта

Структурирование тампонирующих материалов после доставки их в пласт под воздействием:
 -структурообразователя, образующегося при взаимодействии присадки (введенной в тампонирующий раствор) с пластовой водой;
 -пластовой жидкости или породы обводненного пласта;
 -ультразвуковых или электромагнитных волн

Коллоидно-химические приемы регулирования сроков структурирования путем закачивания в пласт:
 -эмульсии, где тампонирующий материал является дисперсной фазой, а инертная к пластовым флюидам жидкость, дисперсионной средой;
 -перед водоизолирующим материалом модификаторов поверхности породы, улучшающих адгезию породы с гидроизолирующим материалом

Рисунок 3 - Классификация методов улучшения гидроизолирующих свойств тампонажных материалов



Рис. 4 - Устройство для приготовления тампонирующих составов в стволе и на забое скважины

Наиболее простой и часто применяемый способ приготовления тампонажных составов - перемешивание компонентов состава в процессе прокачивания через тройник. Данный способ имеет следующие недостатки:

- при приготовлении тампонирующей композиции вследствие различной вязкости компонентов состава происходит неполное перемешивание и нарушается их соотношение

- применение способа возможно только при использовании тампонажного состава, состоящего из равных объемных частей структурирующего материала и инициатора его структурирования. Исключить данные недостатки позволяет разработанный нами жидкостный смеситель рисунок 4 (позиция б). Жидкостной смеситель обеспечивает интенсивное перемешивание жидкостей, расходы которых отличаются в два и более раз при изменяющемся противодавлении на выходе перемешивающего устройства.

Предлагается метод ликвидации нарушения эксплуатационной колонны и разобщения пластов с использованием увеличивающегося в объеме тампонирующего материала. Для реализации метода используется профильная экспандируемая труба, представленная на рисунке 4 (позиция в). На экспандируемую трубу 1 надевается цилиндрическая оболочка 2 из тонкого металла, которая приваривается к трубе 3. В образовавшиеся полые герметичные камеры заливают быстросхватывающийся, расширяющийся при отверждении, тампонажный состав, отверждение которого происходит вследствие взаимодействия со скважинной жидкостью после спуска профильной трубы и разрушения тонкой металлической оболочки за счет создания избыточного давления в экспандируемой профильной трубе. Формирующееся при этом в тампонажное кольцо обеспечивает надежное разобщение пластов в необсаженной скважине или герметизирует зону нарушения в эксплуатационной колонне.

Сроки структурирования многих тампонажных материалов зависят от разности температур окружающей среды на земной поверхности и в недрах.

Снижение влияния данного фактора на процесс структурирования позволит упростить регулирование сроков отверждения тампонажного состава.

Целесообразно применять тампонажные составы с отвердителем, начинающим работать только после закачивания состава в пласт. Например, применение кремнийорганического продукта 119-204 в качестве отвердителя карбамидоформальдегидных смол позволит избежать влияния температурного фактора на сроки структурирования. Кремнийорганический продукт 119-204 представляет собой смесь олигоорганозтоксиклорсилоксанов. Смесь гидролизуеться в присутствии воды, которая попадает в состав только после поступления состава в пласт, с выделением соляной кислоты, являющейся катализатором отверждения.

Классический пример использования безопасной доставки цемента в пласт является его доставка в виде нефтцементного раствора, таким же приемом могут быть доставлены и другие тампонажные материалы. Готовится нефтцементный раствор, который без всяких осложнений закачивается в зону ремонтно-изоляционных работ, где он контактирует с пластовой водой, и вследствие того, что частицы цемента имеют гидрофильную природу, вода оттесняет нефть от цемента, и начинается активный процесс гидратации цемента, сопровождающийся его отверждением. В нефтенасыщенной части отверждения нефтцементного раствора не происходит.

Глава 4 посвящена разработке технологии по ограничению водопритока в карбонатных и терригенных коллекторах с удельной приемистостью более $2 \text{ м}^3/\text{час}\cdot\text{МПа}$ с использованием составов на основе нефти.

Нефтесернокислотная смесь (НСКС) нашла широкое применение на промыслах объединения «Татнефть» при изоляции притока вод в нефтяные скважины, однако количество и качество полученного кислого гудрона по данному способу зависит от содержания в нефти асфальто-смолистых веществ. При уменьшении содержания в нефти этих веществ реакция сульфирования замедляется, продукты коагуляции асфальтенов и конденсации смол характеризуются низкой динамической вязкостью, из смеси выделяется жидкая фаза. Все эти факторы способствуют обратному выходу в скважину образовавшейся в пласте тампонирующей массы. Отсюда и возникает необходимость закачки в пласт большого количества изолирующего материала или повторных изоляционных работ, что в свою очередь приводит к увеличению материальных затрат. С целью устранения указанных недостатков и повышения эффективности ремонтно-изоляционных работ разработана технология применения нефтесернокислотной смеси с модифицирующими добавками на основе отходов производства изопрена (именуемых в дальнейшем пирановой фракцией или пираном), получаемых в ОАО «Нижнекамскнефтехим». Добавление отходов производства изопрена, содержащих соединения с сопряженными двойными связями, в нефть способствует полимеризации продуктов взаимодействия нефти с алкилированной серной кислотой (АСК). При этом вязкость

полученной тампонирующей массы увеличивается в 6-10 раз по сравнению с НСКС.

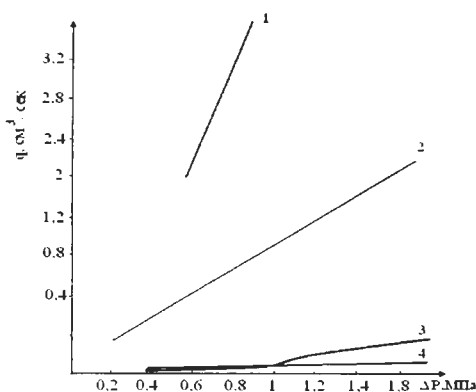


Рис. 5 Зависимость расхода воды от перепада давления на модели пласта, затампонированной нефтепирановой смесью (соотношение девонской нефти с добавками пирана и АСК 2:1):

1- нефтесернокислотная смесь без пирана (при 20⁰С); 2 - НПСКС с 5% пирана от объема нефти (при 20⁰С); 3 - НПСКС с 7% пирана (при 80⁰С); 4 - НПСКС с 10 % пирана (при 20⁰С).

Как видно из рис. 5, улучшается термостабильность и работоспособность полимерной массы в диапазоне температур

20-80⁰С. В таком температурном диапазоне тампонирующая масса, полученная из обычной НСКС, плавится и вытесняется из пласта.

Превышать содержание пирана в нефти более 10% по объему не рекомендуется, поскольку реакция взаимодействия алкилированной серной кислоты с нефтепирановой смесью является экзотермической (с выделением значительного количества тепла), что может привести к закипанию композиции и нежелательным последствиям.

Технология ограничения притока вод в скважины с использованием нефтепираносернокислотной смеси (НПСКС) испытана в промысловых условиях в 20 скважинах ОАО «Татнефть» с успешностью 78 %. Прирост добычи нефти (текущий) составил 967 т/скв, сокращение отбора воды (текущее) -6273 т/скв. Средняя продолжительность работы скважин с эффектом -14 мес. Технология позволяет резко сократить степень обводненности продукции скважин с 88-99% до 30-50%. Достигнуто сокращение общего объема закачки полимерной смеси в три раза по сравнению с НСКС.

При использовании большинства водоизоляционных композиций эффект ограничения водопитока достигается за счет колюматации пластов нерастворимой в пластовых флюидах тампонирующей массой. При этом надолго, а в некоторых случаях необратимо, изменяются коллекторские свойства призабойной зоны скважины. Одним из типов водоизоляционных композиций, позволяющих эффективно бороться с обводнением продукции, не изменяя структуру порового пространства призабойной зоны скважины, являются высоковязкие эмульсии.

Недостатком известных методов гидроизоляции пластов с использованием эмульсий является то, что водонефтяные эмульсии не способны долговременно изолировать зоны водопитока по причине выдавливания их из пласта в скважину. Применение эмульсий для

ограничения водопитока основано только на использовании их вязкоупругих и тиксотропных свойств. Эмульсии не обладают адгезией к породам, слагающим коллектор, не образуют водоизоляционный барьер, способный противостоять перепадам давлений, существующим в призабойной зоне.

Основа разработанного нами метода заключается в создании в пласте гидроизоляционного экрана из обратной эмульсии, армированной небольшими порциями тампонажного состава. Введение кремнийорганической жидкости «Силор» в нефть повышает вязкость и прочностные свойства обратной эмульсии, формируемой при перемешивании нефтесилорной смеси с водой плотностью от 1000 до 1190 кг/м³. Применение в качестве армирующего тампонажного состава кремнийорганической жидкости «Силор» с раствором соляной кислоты в качестве отвердителя повышает структурно-механические и адгезионные свойства гидроизоляционного экрана.

В процессе фильтрации нефтесилорной эмульсии в обводненный коллектор происходит увеличение ее вязкости за счет смешения с водой. Рост вязкости эмульсии приводит к образованию прочного водоизоляционного экрана. При попадании в нефтенасыщенную часть пласта за счет увеличения содержания углеводородной фазы происходит снижение вязкости эмульсии и ее вытеснение в ствол скважины. Рекомендуемая технология пригодна для изоляции нижних, верхних и подошвенных вод, вне зависимости от их минерализации при температурах пласта до 100 °С. Использование для водоизоляционных работ нефтесилорной эмульсии приводит к гидрофобизации коллектора и повышению его проницаемости по нефти.

Результаты применения технологии в ОАО «Татнефть» с использованием нефтесилорной эмульсии положительны. Примером успешного использования предлагаемой технологии является проведение водоизоляционных работ на скважине № 4817 НГДУ «Прикамнефть» Биклянского месторождения эксплуатирующей пласты бобриковско-тульского горизонта. В результате проведения водоизоляционных работ обводненность продукции снизилась в 3 раза, а дебит нефти увеличился с 1,1 т/сут до 3,4 т/сут. В НГДУ «Ленингорскнефть» работы были проведены на 301 и 302 залежи. На скважине № 37919 обводненность продукции снизилась на 20%, а дебит нефти увеличился с 0,5 т/сут до 1,8 т/сут; на скважине № 38207 обводненность продукции снизилась на 16%, а дебит нефти увеличился с 0,3 т/сут до 2,2 т/сут; на скважине № 26505 обводненность продукции снизилась на 15 %, а дебит нефти увеличился с 0,2 т/сут до 1 т/сут. До проведения водоизоляционных работ на скважине № 122 месторождения Копя Республики Казахстан продукция скважины содержала 98% воды, после проведения мероприятия содержание продукции скважины составило 88 % по нефти.

В результате лабораторных испытаний взаимодействия раствора алюмохлорида с карбонатной составляющей пород нами было выявлено, что

в определённом диапазоне концентрации раствор алюмохлорида является гелеобразователем, а в другом - реагентом, обладающим свойствами кислоты (табл. 4).

Таблица 4 - Результаты испытаний гидроизолирующих свойств раствора алюмохлорида

Концентрация алюмохлорида, %	Проницаемость модели, мкм ²		Закупоривающий эффект, %
	до обработки	после обработки	
27,0	1,02	1,42	-
20,0	0,98	1,24	-
15,0	1,05	1,05	-
10,0	0,92	0,56	39,0
7,0	1,00	0,42	58,0
5,0	1,04	0,12	88,4
4,0	1,10	0,32	70,0
3,0	0,95	0,44	53,0
2,8	0,97	0,73	14,4

Кроме того, из литературных данных известно, что добавки алюмохлорида в воду затвердения вызывают ускорение отверждения цементных растворов. Исходя из этих свойств раствора алюмохлорида, нами была предложена следующая технологическая последовательность закачивания оторочек водных растворов алюмохлорида и цементного раствора.

1. Закачивание разбавленного раствора алюмохлорида для формирования протяженного гидроизоляционного экрана.

2. Закачивание концентрированного раствора алюмохлорида для проведения ОПЗ и ускорения отверждения контактирующей с ней оторочкой цементного раствора.

3. Закачивание оторочки из цементного раствора через небольшой буфер из пресной воды для закрепления гидроизоляционного экрана, сформированного разбавленным раствором алюмохлорида.

В процессе закачивания цементного раствора происходит его перемешивание с концентрированным раствором алюмохлорида в поровом объеме призабойной зоны, что приводит к его быстрому отверждению в контактной зоне и формированию дозакрепляющего слоя из цемента. Это позволяет сразу после цементирования вымывать излишки цементного

раствора и исключить тем самым операции по ОПЗ и разбуhrиванию цементного стакана.

При проведении лабораторных испытаний было выявлено, что гель, формируемый из 5-7% раствора алюмохлорида, при его взаимодействии с карбонатной составляющей породы, получается с более прочными характеристиками в присутствии 0,2-0,5% полиакриламида в растворе алюмохлорида. Гидроизолирующие свойства экрана из геля алюмохлорида усиливаются при перепродавливании его оторочкой 0,1-0,5% водного раствора полиакриламида. Кроме того, наличие перед экраном из алюмохлоридного геля оторочки из водного раствора полиакриламида позволит при необходимости провести солянокислотную обработку, так как она предотвратит непосредственный контакт кислоты с нестойким к ней гелем из алюмохлорида.

Работы с разбавленным раствором алюмохлорида проведены на пяти скважинах. Коэффициент успешности составил 80 %, дополнительная добыча нефти - 535 т/скв, а ограничение попутно добываемой воды - 1101 тонн на скважину.

Таким образом на основании исследований свойств водоизолирующих материалов и обобщения результатов опытно-промысловых испытаний определена область применения рекомендуемых составов (рис. 6).

В пятой главе показаны пути модифицирования тампонажных материалов, используемых для повышения качества крепления и ликвидации зон осложнений при бурении и эксплуатации скважин.

Поздняя стадия разработки нефтяных месторождений ОАО «Татнефть» характеризуется:

- ростом репрессии на призабойную зону при первичном вскрытии и креплении, и, как следствие этого, проникновение фильтрата цементного раствора в приствольную часть и ее кольматацию;
- увеличением градиента давления между смежными разномановыми пластами, которое приводит к возникновению заколонных перетоков в процессе крепления скважины.

В процессе перфорации на цементное кольцо действуют большие динамические нагрузки. Все вышеперечисленные факторы приводят к изменению физико-механических характеристик цементного камня и его разрушению, нарушению герметичности контактной зоны «порода-глинистая корка цемент-обсадная колонна». Заколонные перетоки приводят к коррозии колонны и цементного камня. Поэтому решающим фактором, оказывающим влияние на процесс обводнения скважин в процессе их эксплуатации, является повышенная герметичность контактной системы «порода-глинистая корка-цементный камень-обсадная колонна». Эта система постоянно находится под воздействием агрессивных пластовых жидкостей и жестких знакопеременных нагрузок.

Проведенные нами исследования с привлечением рентгенографических и электронно-микроскопических методов показали, что при длительном

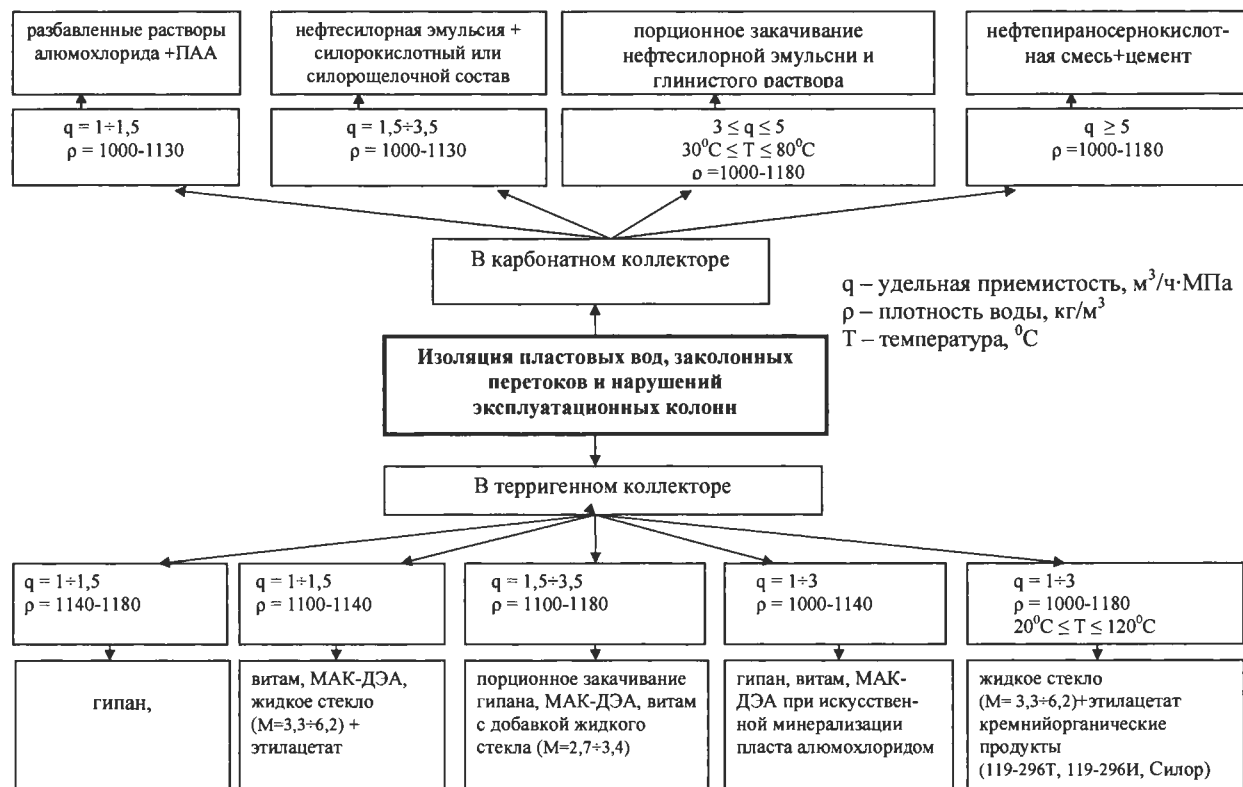


Рисунок 6 – Область применения разработанных составов для водоизоляционных работ в терригенных и карбонатных коллекторах

Увеличение 10000^х



а

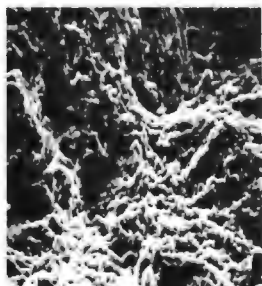


б

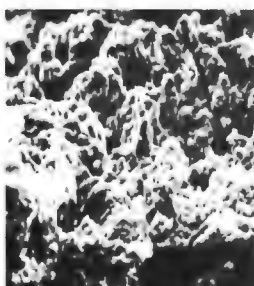


в

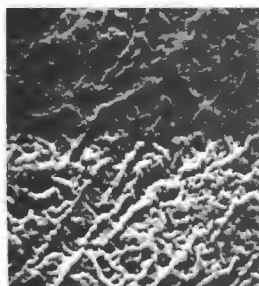
Увеличение 700^х



г



д



е

а - исходная глина; б - с добавлением 1% Na_2CO_3 ; в - с добавлением 5% пластовой девонской воды; г - корки из исходного глинистого раствора; д - корки из раствора обработанного пластовой водой; е - корки из раствора, обработанного 1 % Na_2CO_3

Рисунок 7 - Электронно-микроскопические снимки водных суспензий глин, глинистых корок

воздействии катионов поливалентных металлов пик дифрактограммы, соответствующий монтмориллониту, содержащемуся в глинистой корке, смещается, а ширина пика становится уже, что соответствует вытеснению из решетки монтмориллонита натрия.

Это также подтверждается электронно-микроскопическими данными, представленными на рисунке 7, показывающем переход плотной микроструктуры в рыхлосвязанную макроструктуру.

Естественно, что при этом существенно изменяются и такие свойства глинистой корки, как проницаемость, набухаемость, которыми определяются гидроизоляционные свойства корки. Поэтому представляет практический интерес оценка времени осолонения глинистой корки, происходящего за счет фильтрации пластовой воды через глинистую корку. Через этот промежуток

времени нарушается герметичность контактной зоны «порода-глинистая корка – цементный камень» и начинается обводнение скважины. Для нахождения этого периода рассмотрим частный случай решения дифференциального уравнения течения несжимаемой жидкости в однородной пористой среде.

Как известно, уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) = 0; \quad (1)$$

$$V_r = - \frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r}, \quad (2)$$

где V_r – скорость радиального течения; r – текущая координата; μ – вязкость жидкости; P – давление.

Пусть скважину окружает однородный песчаник с проницаемостью k_1 . Проницаемость глинистой корки k_2 , толщина d . Проницаемость твердеющего цементного камня k_3 (рис. 8).

Проинтегрировав уравнение (1), распишем его вид для каждой области:

$$\begin{aligned} P_1 &= a_1 \ln r + b_1; & r_2 < r < r_1 \\ P_2 &= a_2 \ln r + b_2; & r_2 - d < r < r_2 \\ P_3 &= a_3 \ln r + b_3; & r_3 < r < r_2 - d \end{aligned} \quad (3)$$

Граничные условия и условия, выполняющиеся на поверхности разрыва таковы:

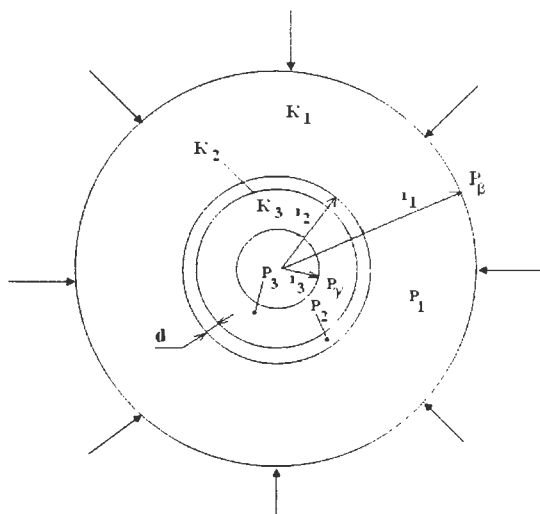
$$\begin{aligned} r &= r_1; \quad p = p_\beta; \quad r = r_3; \quad p = p_\gamma \\ P_1 \Big|_{r=r_2} &= P_2 \Big|_{r=r_2}; \quad P_2 \Big|_{r=r_2-d} = P_3 \Big|_{r=r_2-d} \end{aligned} \quad (4)$$

$$K_1 \frac{\partial p_1}{\partial r} \Big|_{r=r_2} = K_2 \frac{\partial p_2}{\partial r} \Big|_{r=r_2}; \quad K_2 \frac{\partial p_2}{\partial r} \Big|_{r=r_2-d} = K_3 \frac{\partial p_3}{\partial r} \Big|_{r=r_2-d}$$

Расписав (4) в явном виде получим систему из шести уравнений с шестью неизвестными, решив их получим значения констант, используя (2) получим выражение для скорости фильтрации через глинистую корку:

$$V_r = - \frac{K_1 (P_\gamma - P_\beta)}{\mu r \left(\ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{K_1}{K_2} \ln \frac{r_2 - d}{r_2} + \frac{K_1}{K_3} \ln \frac{r_3}{r_2 - d} \right)} \quad (5)$$

Примем следующее допущение: $P_\gamma = P_{\text{заб}}$, где $P_{\text{заб}}$ – давление на забое. Оно основано на том, что цементный камень при перфорации частично отслаивается от обсадной колонны.



P_{β} - пластовое давление; P_{γ} - давление на границе раздела «обсадная колонна-цементный камень»; r_2 и r_3 - радиусы долота и обсадной колонны; d - толщина глинистой корки

Рисунок 8 - Радиальное течение в системе «порода-глинистая корка-цементный камень»

Для определения времени полного пропитывания глинистой корки пластовой водой найдем объем пластовой воды, необходимый для заполнения глинистой корки:

$$Q_1 = 2\pi r v_r \cdot \tau \cdot h, \quad (6)$$

где τ – время заполнения (полного осолонения); v_r – скорость фильтрации; h - толщина пласта.

За время τ заполняется объем

$$V = \pi [r_2^2 - (r_2 - d)^2] h \quad (7)$$

Приравнявая (6) и (7) и подставляя значение v_r из (7) имеем:

$$\tau = \frac{d\mu(2r_2 - d)\left(\ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{K_1}{K_2} \ln \frac{r_2 - d}{r_2} + \frac{K_1}{K_2} \ln \frac{r_3}{r_2 - d}\right)}{K_1(P_{\beta} - P_{\text{нас}})} \quad (8)$$

Расчеты, произведенные по формуле (8), показали, что в зависимости от толщины, проницаемости глинистой корки и цементного камня время полного осолонения, при учете лишь фильтрации, исключая диффузионные и осмотические процессы, может колебаться от нескольких суток до трех месяцев. Через этот промежуток времени по всему объему глинистой корки начнется активный ионообменный процесс, что приведет к перестройке микро- и макроструктуры глинистой корки и, соответственно, изменению герметичности системы «порода - глинистая корка - цементный камень».

В связи с этим нами были проведены исследования, направленные на упрочнение глинистой корки, улучшение физико-механических характеристик цементного камня путем добавления в них синтетических смол, модифицированных аэросилов, глиноземистого цемента, алюмосиликатных микросфер. На основании этого был разработан комплекс технологий, существенно улучшающих герметичность крепи при первичном и вторичном креплении скважин. Тампонажные материалы, способствующие нарастанию герметичности контактной зоны «порода-глинистая корка-эксплуатационная колонна», располагаются в следующей последовательности:

цемент + смола АЦФ > цемент + смола ФР-12 > цемент + смола ТСД-9 > глиноземистый цемент > цемент + аэросил > цемент > цемент + CaCl_2 .

Высокодисперсные неорганические и органические соединения, добавленные в малых количествах в раствор из портландцемента, могут выполнять в нем роль структурообразователей, повышающих количество новообразований коллоидной степени дисперсности, что в конечном итоге приводит к увеличению прочностных свойств формирующегося цементного камня. При непосредственном участии автора диссертации, совместно с Калужским СКТБ отделением химии поверхностей института физической химии имени Л.В.Писаржевского, были синтезированы тампонажные добавки аминоэтоксисилумоаэросил (АЭА-А) и аминоалюмоаэросил (АЭА). Эти добавки представляют собой окись алюминия и разновидность аморфного пирогенного кремнезема (SiO_2), модифицированного органическими веществами (введением в поверхностный слой частиц аморфного кремнезема метил-, бутокси-, аминоэтоксид- и карбоксигрупп, замещающих силанольные группы).

Добавки уменьшают водоотдачу цементного раствора, улучшают его реологические свойства и повышают проникающую способность раствора в трещины, поры и каналы пласта, повышая тем самым степень колюматации.

Из приведенных опытно-промысловых работ следует, что наиболее приемлемой областью применения цементно - аэросильных растворов являются:

- отключение перфорированных обводненных пластов;
- восстановление герметичности эксплуатационных колонн;
- наращивание цементного кольца за эксплуатационной колонной;
- исправление негерметичности цементного кольца.

Аэросилы АЭА и АЭА-А вводятся в техническую воду из расчета 0,1-0,7% к весу цемента, рассчитанного для проведения ремонтно-изоляционных работ, перемешиваются в ней в течение 40 минут, после чего на полученном растворе обычным способом затворяют цемент.

Успешность испытаний цементных растворов с добавками аэросила марки АЭА-А при отключении пластов и герметизации эксплуатационных колонн, проведенных при Лениногорском УПНП и КРС, составила 75 и 78 %, в то время как успешность работ с цементом не превышала 60 %.

Продолжительность ремонтных работ с цементными растворами составила 329 и 394 бригадо-часов, в то время как с цементноаэросильными составами она составила 246 и 302 бригадо-часов

Успешная разработка нефтяных залежей при условии выполнения всех требований охраны окружающей среды во многом зависит от качества крепления ствола. Исследования в этой области были направлены на решение двух основных проблем – на обеспечение подъема тампонажного раствора до устья или, как минимум, перекрытия башмака кондуктора и надежное разобщение пласта продуктивного разреза.

Реализация при этом простого и экономически целесообразного одноступенчатого цементирования исключалась ввиду разрыва и поглощения цементного раствора гидродинамически неустойчивыми отложениями, расположенными в трех различных интервалах разреза. Решением этой проблемы в свое время явилось применение для верхней части ствола (1000 м) облегченного тампонажного раствора на основе гелецемента. Однако он не обеспечивает необходимого контакта с породой стенок скважины и металлом обсадной колонны. С точки зрения формирования структуры цементного камня и облегчения тампонажного раствора, наиболее эффективны в качестве добавок тонкодисперсные кремнеземсодержащие материалы.

Выбор алюмосиликатных полых микросфер в качестве облегчающей добавки обусловлен, прежде всего, наличием силикатной и алюминатной фаз, что способствует участию микросфер в формировании структуры цементного камня; кроме того, они являются центрами кристаллизации в тампонажном растворе, уменьшающими энергетический барьер для осуществления протекания реакций гидратации.

Экспериментальные исследования показали, что недостатком алюмосиликатных полых микросфер как облегчающих добавок, является их способность связывать большое количество воды затворения. Введение ацетоноформальдегидной смолы в жидкость затворения позволяет исключить этот недостаток и улучшить структуру и свойства тампонажного материала. В качестве жидкости затворения использовали 6%-ный водный раствор хлористого кальция с добавлением смолы АЦФ. Жидкость затворения тончайшей пленкой покрывает поверхность микросфер и зерен цемента. Результатом этого является пластификация цементного камня, снижение его хрупкости и повышение стойкости к знакопеременным нагрузкам, которым постоянно подвергается цементное кольцо в заколонном пространстве в процессе эксплуатации скважин.

Основные технологические показатели разработанного облегченного тампонажного раствора представлены в таблице 5. Промысловые испытания разработанной технологии проведены на 5 скважинах. Успешность составила 90%. Технология принята к промышленному применению в ОАО «Татнефть».

Таблица 5 – Состав, технологические показатели тампонажного раствора и камня.

Состав облегченного тампонажного раствора, % мас.				Плотность, кг/м³	Растекание, см	Сроки схватывания, ч-мин		Водоотдача через глинистую корку за 30 мин, см³	Предел прочности камня, МПа		Хрупкость, $\left(\frac{\delta_{сж}}{\delta_{изг}}$
портланд-цемент	алюмосиликатные микросферы	смола АЦФ	6%-ный р-р хлорида кальция			начало	конец		на изгиб	на сжатие	
51,00	10,20	0,10	38,70	1550	22,5	7-45	8-20	30,0	2,25	8,55	3,80
51,65	10,33	0,40	37,62	1530	23,0	7-20	7-55	28,0	2,30	8,76	3,81
51,85	10,37	0,60	37,18	1520	23,5	6-45	7-10	22,0	2,43	9,21	3,79
52,35	10,47	0,80	36,38	1420	24,0	5-50	6-40	19,0	2,45	9,25	3,76

Таким образом использование облегченного тампонажного раствора с алюмосиликатными полыми микросферами в присутствии смолы АЦФ позволяет снизить затраты времени и материалов на крепление скважин, обеспечить подъем раствора до проектной высоты. Повышенная прочность и трещиностойкость камня дает возможность исключить повторное цементирование после перфорации колонны, а достаточно прочное сцепление и повышение прочности глинистой корки при этом позволит обеспечить герметичность затрубного пространства.

Основным материалом, используемым при креплении, ремонте и физической ликвидации скважин на нефтяных месторождениях Татарстана, является обычный портландцемент. Однако разнообразные геохимические условия, в которых находится крепь из тампонажного портландцемента, делают его недостаточно надежным материалом. С ростом глубины скважин увеличивается агрессивность пластовых флюидов, среди которых наиболее опасным является сероводород в различных агрегатных состояниях. В связи с этим, автором совместно с НТЦ "Белит" (г.Уфа), разработаны коррозионностойкие составы на основе портландцемента и глиноземистого цемента, стойкие по отношению к солевой агрессии и сероводороду.

Известные серийно выпускаемые цементы, устойчивые к воздействию сероводорода, находят применение лишь в узком интервале температур и неприменимы в условиях нефтяных месторождений Татарстана.

Как известно из литературы, к соединениям, способным формироваться в широком диапазоне температур и отличающихся повышенной стойкостью к сероводороду, сульфатной и магниевой агрессии, относятся алюминатные гидрогранаты кальция. Однако проблемой их получения в составе цементного камня является необходимость подбора вида глинозема и кремнеземосодержащего сырья. Для обеспечения широкого температурного интервала их получения, а также регулирования физико-механических и технологических свойств раствора и камня на основе подобного цемента наиболее предпочтительно применение сочетания в составе цемента низкоосновных алюминатов кальция, а также

трехкальциевого силиката – алита, обладающих примерно равными скоростями гидратации. Это обеспечивает формирование новообразований с необходимыми физико-механическими свойствами камня в широком диапазоне водоцементных отношений и возможность применения при температурах менее 40°C. Как показали исследования, с этой целью в качестве компонентов можно использовать глиноземистый цемент ГЦ-40 и традиционно используемый тампонажный портландцемент ПЦТ-Д20-50.

Физико-механические свойства цементного камня, полученного посредством предложенного состава, находятся на уровне требований ГОСТ 1581-96. При получении цементного камня из глиноземистого и портландцемента формируется структура, не имеющая сквозных каналов, по которым возможна миграция агрессивных пластовых флюидов. Однако, учитывая свойства сероводорода, с целью повышения вероятности получения замкнутой пористости на самых ранних стадиях твердения, водоцементное отношение должно быть минимальным. Камень в этом случае будет обладать минимальной пористостью и проницаемостью.

Разработанный состав улучшает качество изоляции пластов за счет отсутствия: деструктивных процессов при длительном твердении цемента в условиях воздействия сероводорода; сквозных каналов по объему цементного камня, обусловленных седиментационной устойчивостью и наличием, вследствие этого, у камня улучшенных деформационных свойств, а также увеличением давления гидропрорыва в системе «порода-глинистая корка-цементный камень обсадной колонны».

Рекомендуемый цемент может применяться при строительстве и ремонте скважин, а также в скважинах, подлежащих физической ликвидации, ввиду невозможности ее дальнейшей эксплуатации по техническим или геологическим причинам. Такой коррозионностойкий состав предназначен для цементирования скважин, содержащих в своем разрезе сероводородсодержащие горизонты или другие виды пластовых флюидов, являющихся высокоагрессивными по отношению к цементному камню.

Состав представляет собой механическую смесь глиноземистого цемента ГЦ-40 и тампонажного портландцемента в соотношении 7:3-9:1. Допускается дополнительное содержание 25-35% высокодисперсного кремнеземсодержащего сырья с удельной поверхностью 0,28-0,5 м²/г.

Приготовление состава в промышленных условиях осуществляется объемным методом, путем последовательного затаривания этих цементов в соотношении 7:3-9:1 с последующим перемешиванием при помощи шнеков смесителя и перезатаривания (два раза) из одного смесителя в другой.

Исследовали прочностные характеристики камней из портландцемента и камней из смеси глиноземистого цемента с портландцементом, хранившихся в течение года в дистиллированной воде, а также различных водных растворах, содержащих Na₂SO₄ (9 %), MgSO₄ (7 %), MgCl₂ (6 %), H₂S (290 мг/л) соответственно. Результаты исследований свидетельствуют, что камень на основе смеси цементов обладает повышенной стойкостью к сульфатной, магниевой, хлоридной и сульфидной коррозии. Это

подтверждается отсутствием снижения прочности на изгиб образцов из смеси цемента в упомянутых коррозионно-активных средах.

При выполнении исследовательских работ по влиянию добавок пластовой девонской воды и ее концентратов на прочностные свойства цементного камня из портландцемента выявлено увеличение прочности на изгиб (рис. 9, среда хранения пластовая девонская вода). Повышение прочности цементного камня достигается за счет присутствия хлоридов кальция и натрия в пластовой воде нефтяного месторождения, которая добавляется в жидкость затворения. Такая добавка обеспечивает появление дополнительного положительного результата: увеличение непроницаемости, улучшение сцепления с обсадными трубами и стенкой скважины, уменьшение магниальной коррозии цементного камня.

Для приготовления жидкости затворения с заданным соотношением солей натрия, кальция и магния использовали пластовую воду девонского горизонта. Для удаления $MgCl_2$ из пластовой воды нефтяного месторождения в виде $Mg(OH)_2$ использовали строительную известь $Ca(OH)_2$ (ГОСТ 9179-77).

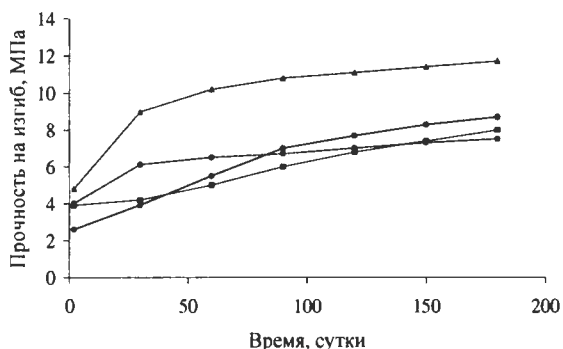


Рисунок 9. Прочностные характеристики цементного камня, затворенного на
 —■— пресной воде,
 —◆— исходной пластовой воде ($CaCl_2$ – 4,0%, $MgCl_2$ – 1,0%, NaCl – 11,2%),
 —▲— пластовой воде с пониженным содержанием хлорида магния ($CaCl_2$ – 4,0%, $MgCl_2$ – 0,15%, NaCl – 8%),
 —◆— растворе хлорида кальция ($CaCl_2$ – 4,0%).

Таким образом, использование облагороженной пластовой девонской воды, разбавленной пресной водой до плотности 1072-1102 кг/м³, позволит увеличить прочностные характеристики цементного камня, ускорить процесс отверждения цементного раствора и отказаться от закупок привозного хлористого кальция.

Как показал промысловый опыт, тампонажным составам на основе жидкого стекла присущ ряд физико-химических свойств, позволяющих решать большой круг вопросов при первичном креплении и ВИР на скважинах. К таким свойствам относится широкая область регулирования сроков отверждения жидкого стекла с модулем 3,3-6,2 при использовании органических отвердителей, хорошая фильтруемость в поры и каналы пласта, способность образовывать гомогенные смеси с глинистыми растворами, гипаном, полиакриламидом, растворимость получаемой посредством жидкого стекла тампонирующей массы в водных растворах щелочей.

Анализ литературных данных и обобщение результатов экспериментальных исследований показывают, что наиболее подходящим структурообразователем для жидкого стекла с повышенным модулем являются эфиры и амиды карбоновых кислот.

Результаты исследований показали обратно пропорциональную зависимость времени гелеобразования от количества этилацетата и величины силикатного модуля (при использовании формамида в качестве отвердителя зависимость сохраняется). С понижением температуры окружающей среды время гелеобразования тампонажных растворов с применением органических отвердителей сокращается, что обусловлено повышением их растворимости при пониженной температуре.

Водоизоляционные работы с применением тампонажного раствора на основе жидкого стекла с повышенным силикатным модулем и органических отвердителей проведены на 60 скважинах ОАО «Татнефть», из них:

44 – ликвидация заколонных перетоков (успешность 90%);

16 – ограничение водопритока (успешность 70%).

Общая успешность работ составила более 85%. По этой же технологии на 30 скважинах ПФ «ЭмбаМунайГаз» Республики Казахстан были проведены работы по ограничению водопритока без последующего цементирования. Текущая успешность по 22 освоенным скважинам составила 70%.

Областью применения технологии с использованием жидкого стекла с повышенным модулем является ликвидация нарушений эксплуатационной колонны в зонах с высокой и низкой проницаемостью, изоляция притока подошвенных, нижних и верхних вод в терригенных коллекторах. Технология может быть использована как в процессе первичного крепления, так и в процессе эксплуатации, независимо от вида и степени минерализации изолируемых вод.

Другой важной областью применения тампонажных составов на основе жидкого стекла является ликвидация осложнений при бурении и ремонте скважин в процессе эксплуатации. Технология проведения изоляционных работ в интервалах с большими поглощениями основана на использовании составов, включающих глинистый раствор, жидкое стекло с повышенным модулем и органический отвердитель. Разработанные глиносиликатные составы формируются в плотную твердую массу. Время ее образования зависит от количества этилацетата. Этилацетат предварительно добавляется в глинистый раствор, который потом через тройник перемешивается с жидким стеклом и подается в зону поглощения. С применением рекомендованного метода проведены ОПР на 12 скважинах с успешностью 90%, по сравнению 50% по базовой технологии (гельцементный раствор).

Водопроявления являются одним из видов осложнений, встречающихся в процессе бурения. Основным методом изоляции водопроявлений остается технология намыва наполнителей с последующими закрепляющими цементными заливками. Причем, нередки случаи, когда после безуспешных попыток ликвидировать осложнение с многотоннажным

расходом материалов, возникает необходимость бурения второго ствола с целью обхода осложненного интервала.

Перспективным направлением дальнейшего совершенствования физико-химических методов ликвидации зон водопроявлений представляется разработка технологий на основе уретановых форполимеров, учитывая такие их положительные свойства, как небольшой расход и низкая плотность.

Исследования ряда авторов проводились на базе импортного форполимера «Нусел-ОН». Нами были проведены исследования на основе отечественного форполимера «Спонтан-1К» выпускаемого ЗАО «Блокформ» г. Владимир.

Предлагаемый состав отверждается в водонасыщенных интервалах пласта независимо от минерализации пластовых вод при их содержании в количестве 1-2 % порового объема и более. При этом для полимеризации состава необязательно перемешивание его с водой, а достаточно наличие контактной зоны. При смешивании с безводной нефтью состав не отверждается. Скорость отверждения состава зависит от температуры среды и увеличивается с повышением температуры. Регулирование сроков отверждения, вязкости состава возможно путем изменения соотношения основных компонентов состава – полимер и растворитель. Оптимальными являются соотношения компонентов от 1:1 до 1:2, при этом вязкость состава снижается до 20 мПа·с. С увеличением количества растворителя скорость отверждения замедляется.

Исходя из вышеизложенного область применения разработанных составов рекомендуемые к использованию при бурении, креплении и водоизоляционных работах представлена на рисунке 10.

Глава 6 посвящена разработке технологий по производству тампонирующих материалов и технологических жидкостей для ВИР на базе местного сырья, полуфабрикатов и промышленных отходов.

Как известно, многие тампонирующие материалы, химические реагенты, технологические жидкости, используемые при водоизоляционных работах, обладают ограниченным сроком хранения. Другие реагенты имеют повышенную температуру замерзания и при циклическом замораживании и отмораживании в зимний период теряют свои технологические свойства. Поэтому для их хранения необходимы теплые складские помещения.

Ряд реагентов, используемых при эксплуатации и ремонте скважин, представляют собой жидкие растворы, которые содержат невысокую концентрацию основного вещества, и предприятие несет неоправданные затраты на перевозку балластного растворителя. Например, хлористый кальций, жидкое стекло и гидролизированный полиакрилонитрил поставляются в виде водных растворов. Более того, разгрузка жидких реагентов требует строительства специализированных эстакад при железнодорожных станциях, задействования большого парка автомобилей, оборудованных автоцистернами. Все это приводит к значительным транспортным затратам.



Рисунок 10 – Область применения разработанных составов при строительстве и эксплуатации скважин

Необходимо также отметить, что по мере выработки нефтяных месторождений высвобождаются значительные энергетические мощности, промышленная инфраструктура и рабочая сила, требующие их рачительного использования. Вследствие этого будет необходима в будущем диверсификация промышленной структуры региона.

Большими потенциальными возможностями в качестве гидроминерального сырья для производства химических реагентов, необходимых для разработки и эксплуатации нефтяных месторождений, в частности, для модификации цементных растворов и глушения скважин, приготовления тампонажных растворов для борьбы с пескопроявлением, обладает девонская пластовая вода, запасы которой практически неисчерпаемы.

Использование сточных и пластовых вод, добываемых попутно с нефтью, в качестве гидроминерального сырья сопряжено с определенными сложностями ввиду необходимости очистки от органических примесей. С другой стороны, добыча только пластовой воды может привести к падению добычи нефти и преждевременному ее обводнению. Нами предложено использование методов совместной добычи нефти и пластовой воды. Целью этих методов является уменьшение обводненности нефти и загрязненности нефтью добываемой пластовой воды, используемой в качестве гидроминерального сырья, а также сокращение потерь пластовой воды при эксплуатации нефтяной залежи, подстилаемой пластовой водой.

Суть предложенного метода разработки заключается в понижении уровня водо-нефтяного контакта за счет отбора пластовой воды из центральной или периферийной части разрабатываемого месторождения в зависимости от толщины водоносных пластов

Физико-химические процессы, положенные в основу переработки пластовой воды, заключаются в следующем. На первом этапе происходит очистка исходной пластовой воды от механических примесей, остатков нефти и солей железа. Далее пластовая вода поступает на выпарную установку, в которой происходит выпарка пластовой воды с концентрированием солей. При достижении определенной величины концентрации хлористого кальция в рассоле происходит осаждение хлористого натрия, пригодного для пищевых целей, который является попутным продуктом при производстве технологических жидкостей, необходимых для ВИР. По всем показателям образцы соли соответствуют нормам и ГОСТу 13830-91 и по содержанию тяжелых металлов удовлетворяют СанПиН 42-123-4089-91, что подтверждено протоколом испытаний № 13 от 06.08.95 г. специализированной лабораторией стандартизации Всероссийского научно-исследовательского института Галлургии (г. Санкт-Петербург), имеющего лицензию Госстандарта России. Нами разработаны режимы выпарки, позволяющие получать различные сорта поваренной соли и тяжелые рассолы различного химического состава.

Хлористый натрий отделяется от остального рассола на центрифугах, промывается от солей кальция исходной пластовой водой, вновь поступает

на центрифуги для отделения от жидкости и высушивается. Готовая соль далее идет на упаковку. Полученный концентрированный рассол, обогащенный бромом и йодом, поступает на установку получения брома.

Технологические жидкости для модификации цементного раствора, глушения скважин и получения тампонажных составов для борьбы с пескопроявлением получают разбавлением полученного рассола до необходимой концентрации.

Полимерный концентрат - реагент, получаемый гидролизом отходов нитронного волокна в щелочной среде водного конденсата с одновременным омылением едким натром. Полимерный концентрат широко используют в качестве реагента изоляции. Он может проявлять свои изолирующие свойства без специального отвердителя или осадителя.

Технология производства полимерного концентрата, спроектированная и изготовленная при Альметьевском УПНП и КРС, очень проста и в общем виде включает следующие технологические этапы: прием и подготовка исходных сырьевых материалов; растворение (в щелочи) и распускание (волокна) исходных сырьевых материалов в воде; гидролиз нитронного волокна, корректирование состава полимерного концентрата путем добавления в нее измельченной натриевой силикат-глыбы с силикатным модулем 2,5-2,8 в процессе варки или после ее завершения, фильтрация (при необходимости) полимерного концентрата; хранение и отгрузка потребителю.

Технология производства и установка для варки модифицированного жидкого стекла с повышенным силикатным модулем спроектирована и построена на узле по подготовке глинистых растворов при Лениногорском УПНП и КРС. Технология в общем виде включает следующие технологические этапы: прием и подготовка исходных сырьевых материалов; растворение исходных сырьевых материалов в воде; корректирование состава и модуля жидкого стекла в процессе варки или после ее завершения (при необходимости); фильтрация жидкого стекла: хранение и отгрузка потребителю. При этом получается модифицированное жидкое стекло плотностью 1160-1250 кг/м³ и силикатным модулем 3,3-6,2.

Жидкое стекло с таким модулем является оптимальным для получения тампонажного раствора с повышенной водоизолирующей способностью и широким диапазоном технологических возможностей при использовании органических отвердителей.

Таким образом в результате исследований и опытных работ автором и под его руководством создан технологический комплекс на основе новых методов и тампонирующих составов, повышающих надежность и эффективность водоизоляционных работ при креплении и эксплуатации скважин в различных геолого-физических условиях. На базе этих исследований получены следующие результаты и выводы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Впервые созданы полимерметаллические комплексы на основе сополимеров акриловых кислот с катионами железа, меди и алюминия, стойкие в пластовых жидкостях, избирательно тампонирующие водонасыщенные каналы продуктивного пласта.

2. Подтверждено, что средние размеры глобулярных ассоциатов гидролизованного полиакрилонитрила в водных растворах сопоставимы со средними размерами поровых каналов и зависят от плотности заряда в полимерной цепи, а также от концентрации и вида добавленной соли, вследствие чего происходит осаждение полимера в порах и каналах пласта, насыщенного водными растворами поливалентных металлов. Доля закупоривающего эффекта, обусловленная осаждением полимера, находится в пределах 40-70 % от общего эффекта изоляции, а остальные 60-30% связаны с адсорбционными и реологическими свойствами полимера.

3. Доказано, что полимерные композиции на основе ацетоноформальдегидных и карбамидоформальдегидных смол в присутствии щелочных и кислых отвердителей образуют безусадочный тампонажный камень с заданной прочностью и пониженной хрупкостью вследствие образования интерполимерных комплексов и их пространственной сшивки в процессе поликонденсации.

4. Научно обоснованы и разработаны технологии водоизоляционных работ на основе олигомеров алкиловых эфиров ортокремниевых кислот в условиях терригенных и карбонатных коллекторов. Установлена прямая зависимость скорости экзотермической реакции структурирования этих олигомеров от концентрации структурообразователя и обратная от величины минерализации пластовой воды и содержания тонкодисперсного диоксида кремния.

5. Рентгенографическими, электронно-микроскопическими и стендовыми исследованиями установлены два типа структурирования, происходящие в коллоидно-коагуляционной микроструктуре, глинистой корке:

- микроструктура монтмориллонита глинистой корки под воздействием катионов поливалентных металлов, содержащихся в пластовой воде или фильтрате цементного раствора, перестраивается и формирует рыхлосвязанную макроструктуру с повышенной проницаемостью и пониженной прочностью, что существенно снижает герметичность контактной зоны «порода-глинистая корка-цементный камень».

- коллоидные частицы глинистой корки при контактировании с составами на основе олигомеров синтетических смол и их отвердителей армируются сшитыми макромолекулами полимера, что приводит к повышению герметичности контактной зоны.

6. Разработаны научно обоснованные методики подбора тампонирующих материалов на полимерной основе для ограничения водопритока, увеличения дополнительной добычи нефти и уменьшения ее

потерь, проведения природоохранных мероприятий в зависимости от конкретных геолого-технических условий, геохимических характеристик пластов и типа обводненного коллектора.

7. По результатам лабораторных и промысловых исследований определены критерии эффективного применения составов на основе гидролизованного полиакрилонитрила и сополимера метакриловой кислоты с ее диэтиламмониевой солью при взаимодействии с высоко-минерализованными пластовыми водами. Гипан рекомендуется для хлоркальциевых вод плотностью 1140-1180 кг/м³, а сополимер МАК-ДЭА для хлоркальциевых и хлорнатриевых вод плотностью 1100-1180 кг/м³.

8. Исходя из выявленных физико-химических процессов, происходящих в продуктивных пластах, контактной зоне «порода-глинистая корка-цементный камень-обсадная колонна» при строительстве и эксплуатации скважин разработан новый технологический комплекс по ограничению водопритока на основе:

- кремнийорганического продукта 119-296Т и Силора, для вод с любой степенью минерализации и температурой продуктивного коллектора 20°-120°С;

- эмульсии из нефти и Силора, для карбонатных и терригенных коллекторов с приемистостью $3 \leq q \leq 5 \text{ м}^3/\text{час} \cdot \text{МПа}$;

- нефтеепианосернокислотной смеси для карбонатных и терригенных коллекторов с приемистостью от $5 \text{ м}^3/\text{час} \cdot \text{МПа}$ и более;

- жидкого стекла с повышенным модулем и органических отвердителей, уретановых форполимеров для ликвидации поглощений, водопроявлений, нарушения эксплуатационных колонн и устранения негерметичности цементного кольца в процессе строительства и эксплуатации скважин;

- портландцемента с добавками смолы АЦФ-75 и силикатных микросфер для одноступенчатого доподъема цемента в зонах с поглощениями;

- портландцемента с добавками глиноземистого цемента для получения коррозионностойкого цемента в магниезиальных, сульфатных и сульфидных средах;

- портландцемента с добавками облагороженной пластовой воды или ее концентратов для получения быстросхватывающегося, упрочненного камня;

- технических средств, установок и методов по приготовлению тампонирующих составов на дневной поверхности и призабойной зоне пласта.

9. Предложены новые способы совместной разработки нефтеносных и водоносных пластов, позволяющие уменьшить обводненность продукции в добывающих скважинах, не влияющие отрицательно на разработку месторождения в целом с последующим использованием извлекаемой и облагороженной пластовой воды для модификации тампонажных растворов, приготовление технологических жидкостей и получения ценных химических

продуктов на основе запатентованных методов переработки пластовой воды. На базе проведенных исследований обоснована и составлена «Целевая программа комплексного использования пластовых вод нефтяных месторождений Республики Татарстан», одобренная Постановлением кабинета министров Республики Татарстан за № 564 от 17.08.2001 года.

10. Новизна технических и технологических решений, полученных в ходе исследований, подтверждается 27 изобретениями РФ. Рекомендованы к промышленному внедрению 20 технологий. Разработаны и утверждены 24 РД. Рекомендуемые технологии внедрены более чем на 4000 скважинах. Экономический эффект составил 414 млн. рублей (в ценах 2008 г.).

Основные результаты исследований опубликованы в следующих печатных работах.

Монография, пособия:

1. Кадыров, Р.Р. Ремонтно-изоляционные работы в скважинах с использованием полимерных материалов [Текст] /Р.Р. Кадыров, акад. наук Республика Татарстан. – Казань: изд-во «ФЭН», 2007. – 424 с. - 300 экз. – ISBN 5-9690-0087-6.

2. Кадыров, Р.Р. Получение ценных химических продуктов из пластовых вод Республики Татарстан [Текст] /Р.Х. Муслимов, И.Г. Юсупов, Р.Р. Кадыров, Д.К. Хасанова, акад. наук Республика Татарстан. – Казань: изд-во «Плутон», 2005. - 200 с. – 250 экз. - ISBN 5-902089-20-4.

3. Кадыров, Р.Р. Региональное справочное руководство по изоляции водопритоков в скважинах [Текст] /Фархутдинов Р.Г., Габдуллин Р.Г., Идиятуллин А.М., Кадыров Р.Р., Латыпов Р.Р., Матвеев А.Н., Попович Ю.Д., Юлгушев Э.Т. //Справочное пособие. Альметьевск, ОАО «Татнефть» 1999. – 70 с. – 500 экз.

Статьи в журналах, книгах, материалах отраслевых и международных конференций, симпозиумов, семинаров и конгрессов, в том числе в источниках, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ.

1. Кадыров, Р.Р. Исследование водоизолирующих свойств полимеров [Текст] /Р.Р. Кадыров, И.И. Мутин, И.Г. Юсупов, В.П. Барабанов //Известия вузов. "Нефть и газ" - 1983. - № 12 - с.35-38.

2. Кадыров, Р.Р. Структурирование растворов гидролизованного полиакрилонитрила в поровом пространстве [Текст] /Р.Р. Кадыров, И.Г. Юсупов, В.П. Барабанов, С.В. Крупин // Известия высших учебных заведений «Нефть и газ». - 1983. - № 6 - с.33-36.

3. Кадыров, Р.Р. Определение размеров полимерных частиц в водных растворах, используемых при заводнении [Текст] /З.Г. Сайфуллин, Р.Р. Кадыров, А.Х. Фаткуллин //НТС «Нефтепромысловое дело». - 1974.- № 9- с. 11-13.

4. Кадыров, Р.Р. Взаимодействие гидролизованного полиакрилонитрила с электролитами при изоляции обводненных пластов [Текст] / И.Г. Юсупов, Р.Р. Кадыров // «Нефтяное хозяйство». - 1977. - № 3 - с. 38-40.

5. Кадыров, Р.Р. Исследование осаждения гидролизованного полиакрилонитрила в пористой среде применительно к изоляции закачиваемых вод [Текст] /И.Г. Юсупов, Р.А. Максutow, Р.Р. Кадыров, Б.М. Калашников // «Нефтепромысловое дело». - 1978. - № 3 – с. 8-11

6. Кадыров, Р.Р. Технологические принципы применения тампонажных материалов при ремонтно-изоляционных работах [Текст] /Р.Р. Кадыров //«Нефтяное хозяйство». – 2007. - № 7 - с.112-114.

7. Кадыров, Р.Р. Результаты использования эфиров ортокремниевых кислот при ограничении водопритока в скважины [Текст] /Р.Ф. Латыпов, Ф.Н. Маннанов, Р.Р. Кадыров //НТЖ «Нефтяное хозяйство». - 2000. - № 12 - с. 84-96.

8. Кадыров, Р.Р. Применение синтетических смол для ремонтно-изоляционных работ [Текст] / Р.Р. Кадыров, А.К. Сахапова, О.Н. Кузнецова, В.П. Архиреев // «Нефтяное хозяйство». - 2005. - № 11 - с.70-72.

9. Кадыров, Р.Р. Разработка тампонирующих составов на основе кремнийорганических соединений и исследование их свойств [Текст] /А.С. Жиркеев, Р.Р. Кадыров, Д.К. Хасанова //«Нефтяное хозяйство». - 2005. - №7- с 12-14.

10. Кадыров, Р.Р. Совершенствование техники и технологии ремонта скважин [Текст] /Р.Г. Фархутдинов, Г.А. Орлов, Р.Г. Габдуллин, Р.Р. Кадыров, М.Х. Мусабилов //Нефтяное хозяйство. - 1996. - № 12 – с.41-43.

11. Кадыров, Р.Р. Применение жидкого стекла с повышенным модулем при ограничении притока вод в скважину [Текст] /Р.Р. Кадыров, Д.К. Хасанова// «Нефтяное хозяйство». - 2006. - № 3 - с. 62-63.

12. Кадыров, Р.Р. Тампонажные материалы на основе ацетоно-формальдегидной смолы [Текст] /В.П. Архиреев, О.Н. Кузнецова, А.К. Сахапова, Р.Р. Кадыров //Пластические массы. 2007. - № 8 - с. 49-52.

13. Кадыров, Р.Р. Термографические исследования взаимодействия гидролизованного полиакрилонитрила с ионами Ca^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} [Текст] /Р.Р. Кадыров, С.В. Крупин, И.И. Мутин //Труды ТатНИПИнефть. Бугульма, 1982. вып. 49 - с. 72-76.

14. Кадыров, Р.Р. Водоизолирующие свойства гидролизованного полиакрилонитрила в присутствии метакриловой кислоты [Текст] /Р.Р. Кадыров, И.С. Кунеевская //Труды ТатНИПИнефть. Бугульма, 1985. вып. 57 - с. 124-133.

15. Кадыров, Р.Р. Исследование водоизолирующих свойств полимерных реагентов [Текст] /Р.Р. Кадыров, Ф.А. Губайдуллин //Труды ТатНИПИнефть. Бугульма, 1985. вып. 57- с. 134-137.

16. Кадыров, Р.Р. Определение состава металлополимерных комплексов на основе гидролизованного полиакрилонитрила [Текст] / Р.Р. Кадыров, С.В. Крупин, И.Г. Юсупов, В.П. Барабанов //Химия и технология элементарноорганических соединений и полимеров. Межвуз. Сб. КХТИ. Казань, - 1987. - с.124-127.

17. Кадыров, Р.Р. Перспективы использования кремнийорганического продукта 119-296Т при ограничении водопритока в добывающих скважинах

[Текст] /Р.Р. Кадыров, А.С. Жиркеев, Б.М. Калашников //НТЖ «Нефть Татарстана». 2001.- № 3 - с.38-42.

18. Кадыров, Р.Р. Перспективы использования кремнийорганического продукта 119-296Т при ограничении водопритока в добывающих скважинах [Текст] /Р.Р. Кадыров, Б.М. Калашников, А.С. Жиркеев //Научно-практическая конференция VIII Международной выставки «Нефть, газ, нефтехимия» 5-8 сентября. Казань, - 2001. - с. 181-183.

19. Кадыров, Р.Р. Новый полимерный тампонажный материал для ремонтно-изоляционных работ в скважинах [Текст] /Р.Р. Кадыров, А.К. Сахапова, В.П. Архиреев, О.Н. Кузнецова //Материалы III Всероссийской научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия». РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, - 2007. - с. 111-113.

20. Кадыров, Р.Р. Перспективы использования кремнийорганического продукта 119 - 296Т при ограничении водопритока в добывающих скважинах [Текст] /Р.Р. Кадыров, Б.М. Калашников, А.С. Жиркеев // «Новейшие методы увеличения нефтеотдачи пластов - теория и практика их применения». Тезисы докладов научно-практической конференции VIII Международной выставки «Нефть, газ. Нефтехимия» Казань. изд-во «Мирас», 2001.-с.179-184.

21. Кадыров, Р.Р. Новые реагенты для ремонтно-изоляционных работ [Текст] /Р.Р. Кадыров, Д.К. Хасанова, А.К. Сахапова, О.Н. Кузнецова, В.П. Архиреев //Разработка, производство и применение химических реагентов в нефтяной и газовой промышленности. Тезисы докладов II Всероссийской научно-практической конференции. М., Интерконтакт Наука, - 2004. - с. 126.

22. Кадыров, Р.Р. Исследование водоизолирующих свойств полимеров [Текст] /Р.Р. Кадыров, И.Г. Юсупов, И.И. Мутин //XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений № 4. Изд-во «Наука». Москва, - 1981. Химические проблемы газо-и нефтедобычи.- с. 174-175.

23. Кадыров, Р.Р. Исследование взаимодействие солей железа с гидролизованным полиакрилонитрилом [Текст] /Р.Р. Кадыров, С.В. Крупин, И.И. Мутин //«Водорастворимые полимеры». Иркутск, - 1982. - с. 41-42.

24. Кадыров, Р.Р. Технология ограничения водопритоков в скважине [Текст] /Р.Р. Кадыров, А.С. Жиркеев, И.В. Бакалов //Тезисы докладов Московского международного Салона промышленной собственности «Архимед», - 2004. - с.134-135.

25. Кадыров, Р.Р. Исследование физико-химических процессов в контактной зоне «цементный камень-глинистая корка-порода» применительно к решению проблемы водоправлений [Текст] /И.Г. Юсупов, Р.Р. Кадыров, Б.Д. Колеватов, Р.Х. Хабибуллин//Труды ТатНИПИнефть. Казань, - 1973. вып. 23 - с. 3-13.

26. Кадыров, Р.Р. Влияние полимерных добавок на основе смол ФР-12 и ТСД-9 на герметичность контакта цементного камня с горными породами. [Текст] /А.Ш. Газизов, Р.Р. Кадыров, Р.Ш. Нигмати //Труды ТатНИПИнефть. Казань, - 1973. вып. 23 - с. 34-43.

27. Кадыров, Р.Р. Оценка времени осолонения глинистой корки пластовой водой на границе раздела «порода – глинистая корка - цементный камень» [Текст] /Р.Р. Кадыров, И.Г. Юсупов, Н.Н. Кубарев //Труды ТатНИПИнефть. Бугульма, - 1975. вып. 32 - с. 111-114.

28. Кадыров, Р.Р. Коагуляционное уплотнение фильтрационной глинистой глинистой корки при цементировании колонн [Текст] /И.Г. Юсупов, А.В.Перов, И.С. Катеев, Л.А. Голышкина, Р.Р. Кадыров, Т.Н. Бикчурин //сб. науч. тр. Бугульма, - 1975. с. 68-75.

29. Кадыров, Р.Р. Результаты и перспективы проведения водоизоляционных работ на месторождениях ОАО «Татнефть» [Текст] / Р.Ф. Латыпов, Р.Р. Кадыров, Ф.Н. Маннанов //ПТН ПИЖ «Нефть Татарстана». Казань, - 1999. № 5-6.

30. Кадыров, Р.Р. Моделирование технологического процесса водоизоляции в системе «алюмохлорид-карбонаты» [Текст] /Р.Ф. Латыпов, Ф.Н. Маннанов, Р.Р. Кадыров //Моделирование технологических процессов бурения, добычи и транспортировки нефти и газа на основе современных информационных технологий. Тезисы доклада II Всероссийской научно-технической конференции ТГНГУ. Тюмень, - 2000. - с. 15.

31. Кадыров, Р.Р. Ограничение водопритокв в скважины с использованием эфиров ортокремниевых кислот [Текст] /Р.Ф. Латыпов, Р.Р. Кадыров, Ф.Н. Маннанов, Б.М. Калашников, М.Х. Салимов //Моделирование технологических процессов бурения, добычи и транспортировки нефти и газа на основе современных информационных технологий. Тезисы доклада II-й Всероссийской научно - технической конференции ТГНГУ. Тюмень, - 2000. - с.16.

32. Кадыров, Р.Р. Новые синтетические смолы для интенсификации добычи нефти. [Текст] /А.К. Сахапова, Р.Р. Кадыров //«Новейшие методы увеличения нефтеотдачи пластов - теория и практика их применения». Тезисы докладов научно-практической конференции VIII Международной выставки «Нефть, газ. Нефтехимия» Казань. изд-во «Мирас», - 2001.- с.179-184.

33. Кадыров, Р.Р. Новый тампонажный материал «Силор» для проведения ремонтно-изоляционных работ в скважинах [Текст] /Р.Р. Ибатуллин, Р.Р. Кадыров, И.Г. Юсупов, А.С. Жиркеев //Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции посвященной 45-летию ОАО «СВКАВНИПИГАЗ» г. Кисловодск, 15-19 октября 2007.- с. 64-67.

34. Кадыров, Р.Р. Особенности поликонденсации синтетических смол и их эксплуатационные свойства при ремонте скважин [Текст] /А.К. Сахапова, Р.Р. Кадыров, О.Н. Кузнецова, В.П. Архиреев. //XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сентября 2003 г.: Тезисы докладов. – Казань.-2003.-Т.3. Материалы и нанотехнологии.- с. 378.

Авторские свидетельства и патенты

1. А.с. № 595488 СССР, МКИ.² Е 21В 33/138. Способ изоляции закачиваемых вод в скважине [Текст] /Р.Р. Кадыров , Б.М. Калашников, Р.А.

Максутов, А.С. Калимуллин, В.А. Шумилов. - № 2067925/00-03; заявл. 18.10.74; опубл. 28.02.1978, Бюл. № 8.

2. А.с. № 1153042 СССР, МКИ⁵ Е 21 В 33/138. Состав для изоляции притока пластовых вод в скважину и его варианты [Текст] /Р.Р. Кадыров, М.М. Загиров, И.И. Мутин, И.Г. Юсупов, В.П. Барабанов, Б.А. Лерман. - № 3581995/22-03; заявл. 21.04.83; опубл. 30.04.1985, Бюл. № 16.

3. А.с. № 1421849 СССР, Е 21 В 33/138. Способ изоляции притока воды в эксплуатационные скважины [Текст] /Р.Р. Кадыров, Г.И. Губеева, И.С. Кунеевская, М.М. Загиров, Р.Г. Габдуллин, Ф.А. Губайдуллин, А.А. Жданов. № 4109751/22-03; заявл. 25.08.86; опубл. 07.09.1988, Бюл. № 33

4. А.с. № 1420137 СССР, МКИ⁵ Е 21 В 33/138. Тампонажный раствор [Текст] / М.И. Хома, Е.И. Мартынов, Р.В. Сушко, Р.Р. Кадыров и др.-№ 4123764/22-03; заявл. 23.06.1986; опубл. 30.08.88, Бюл. № 32.

5. А.с. № 1587175 СССР, МКИ⁵ Е 21 В 33/138. Способ изоляции притока воды в скважину [Текст] /Р.Р. Кадыров, Н.И. Авакумова, Р.Х. Муслимов, Р.Г. Габдуллин, Н.Б. Гильфанова, Р.М. Усманов, Р.А. Хайруллина, В.Х. Утяшева. - № 4341236/24-03; заявл. 26.10.87; опубл. 23.08.90, Бюл. № 31.

6. Пат. 1782273 СССР, Е 21 В 33/138. Состав для изоляции притока пластовых вод в скважину [Текст] /Бикбулатов И.Х., Габдуллин Р.Г., Шаяхметов Ш.К. Кадыров Р.Р.; заявитель и патентообладатель ОНИ ЖЕ - № 4737884/03; заявл. 18.09.89; опубл. 15.12.92, Бюл. № 46.

7. Пат. 2071548 Российская Федерация, Е 21 В 33/138. Способ изоляции водопритока в скважине [Текст] /Салимов М.Х., Кадыров Р.Р., Латыпов С.С., Калашников Б.М.; заявитель и патентообладатель ХООО «Намус».- № 94042296/03; заявл. 25.11.94; опубл. 10.01.1997, Бюл. №1.

8. Пат. 2071549 Российская Федерация, Состав для изоляции водопритока в скважине [Текст] /Кадыров Р.Р., Салимов М.Х., Латыпов С.С., Калашников Б.М.; заявитель и патентообладатель Азнакаевское УПНП и КРС. - № 94042310/03; заявл. 25.11.94; опубл. 10.01.1997, Бюл. №1.

9. Пат. 2089717 Российская Федерация, МПК⁶ Е 21 В 33/138. Тампонажный пеноцементный состав для тампонажного пакера или моста [Текст] /Кадыров Р.Р., Фархутдинов Р.Г., Жеребцов Е.П., Салимов М.Х., Калашников Б.М., Латыпов С.С.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть» - № 95106560/03; заявл. 24.04.95; опубл. 10.09.97, Бюл. № 25.

10. Пат. 2092684 Российская Федерация, Е 21 В 43/27. Состав для комплексной обработки призабойной зоны карбонатного пласта [Текст] /Кандаурова Г.Ф., Кадыров Р.Р., Салимов М.Х., Фархутдинов Р.Г., Зуев В.П., Сафронова О.В., Ахмедова Р.З.; заявитель и патентообладатель ОНИ ЖЕ - № 95101825/03; заявл. 07.02.95; опубл. 10.10.1997, Бюл. № 28.

11. Пат. 2107021 Российская Федерация, МПК⁶ С 01 В 7/09, С 02 F 1/76 Способ получения брома из пластовой воды нефтяного месторождения [Текст] /Муслимов Р.Х., Кадыров Р.Р., Овчинников А.И., Сапугольцева В.А., Портной С.В., Салимов М.Х.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть» - № 96111514; заявл. 06.06.1996; опубл. 20.03.1998, Бюл. № 8.

12. Пат. 2148159 Российская Федерация, Е 21 В 43/20. Способ разработки совместно залегающих месторождений нефти и гидроминерального сырья [Текст] /Галеев Р.Г., Тахавудинов Ш.Ф., Хисамов Р.С., Юсупов И.Г., Сулейманов Э.И., Горобец А.Н., Кадыров Р.Р., Салимов М.Х., Жиркеев А.С.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть».- № 99124125/03; заявл. 22.11.1999; опубл. 27.04.2000, Бюл. №12.

13. Пат. 2149984 Российская Федерация, Е 21 В 43/16. Способ разработки нефтяной залежи, подстилаемой водой [Текст] /Хисамов Р.С., Юсупов И.Г., Сулейманов Э.И., Хусаинов В.М., Горобец А.Н., Кадыров Р.Р., Рамазанов Р.Г., Салимов М.Х.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть».- № 98111530/03; заявл. 15.06.98; опубл. 27.05.2000, Бюл. № 15.

14. Пат. 2154727 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21 В 33/138. Тампонажный цементный раствор [Текст] /Гилязетдинов З.Ф., Кадыров Р.Р., Жиркеев А.С., Салимов М.Х., Катеев Р.И., Татьяна О.С.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть».- № 99109858/03; заявл. 12.05.1999; опубл. 20.08.2000, Бюл. № 23.

15. Пат. 2186941 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21 В 33/138, 43/32. Способ изоляции водопритока в нефтяной скважине [Текст] /Латыпов Р.Ф., Маннанов Ф.Н., Кадыров Р.Р., Калашников Б.М., Салимов М.Х.; заявитель и патентообладатель «Татнефть-Азнакаевское УПНП и КРС. № 2001109780/03; заявл. 11.04.01; опубл. 10.08.02, Бюл. № 22.

16. Пат. 2211802 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 D 3/08, Е 21 В 43/20. Способ получения поваренной соли из пластовой воды нефтяного месторождения [Текст] /Хисамов Р.С., Кадыров Р.Р., Салимов М.Х. заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». - № 2001122540/12; заявл. 9.08.2001; опубл. 10.09.2003, Бюл. № 25.

17. Пат. 2230882 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21 В 33/13, В 28 С 5/02. Жидкостной смеситель [Текст] / Яковлев С.А., Кашапов Х.З., Кадыров Р.Р., Андреев В.А., Салимов М.Х.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». - № 2002122438; заявл. 19.08.02; опубл. 20.06.04, Бюл. № 17.

18. Пат. 2237797 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21 В 33/138. Способ изоляции зон водопритока в скважине [Текст] / Маннанов Ф.Н., Михайлов Е.Л., Кадыров Р.Р., Салимов М.Х., Сахапова А.К.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». - № 2003101462; заявл. 20.01.03; опубл. 10.10.04, Бюл. № 28

19. Пат. 2250983 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21В 33/138. Состав для ремонтно-изоляционных работ в скважинах [Текст] /Исмагилов Ф.З., Стерлядев Ю.Р., Файзуллин И.Н. Кадыров Р.Р., Сахапова А.К., Юсупов Ф.И., Михайлов Е.Л.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть».- № 2003130283/03; заявл. 13.10.03; опубл. 27.04.05, Бюл. № 12.

20. Пат. 2248441 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21В 33/138. Состав для ремонтно-изоляционных работ в скважине [Текст] /Кадыров Р.Р., Сахапова А.К., Салихов М.М., Латыпов Р.Ф., Галиев Р.Ф.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». заявл. 23.09.03; опубл. 20.03.05, Бюл. №8.

21. Пат. 2247825 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21В 33/138 Способ изоляции водопритока в горизонтальном стволе добывающей скважины [Текст] /Орлов Г.А., Мусабилов М.Х., Кадыров Р.Р.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». - № 2003125523/03; 18.08.2003; опубл. 10.03.2005, Бюл. № 7.

22. Пат. 2270328 Российская Федерация, МПК Е 21 В 33/138. Состав для изоляции водопритоков в скважину [Текст] /Ханнанов Р.Г., Кадыров Р.Р., Хасанова Д.К., Бадыхин Д.Б., Маркелов А.Л., Бакалов И.В.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». – № 20041254498; заявл. 19.08.2004; опубл. 20.02.2006, Бюл. № 5.

23. Пат. 2268352 Российская Федерация, МПК Е 21В 33/138. Облегченный тампонажный раствор [Текст] /Кадыров Р.Р., Ахмадишин Ф.Ф., Сахапова А.К., Андреев В.А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». - № 2004121864; заявл. 16.07.04; опубл. 20.01.06, Бюл. № 2

24. Пат. 2259469 РФ МПК⁷ Е 21 В 33/138 Полимерный тампонажный состав [Текст] /Кадыров Р.Р., Сахапова А.К., Кузнецова О.Н., Архиреев В.П.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». - № 2004113431/03; заявл. 30.04.2004; опубл. 27.08.2005, Бюл. № 24.

25. Пат. 2239048 Российская Федерация, МПК⁷ Е 21 В 33/13. Способ изоляции зон водопритока в скважине [Текст] /Хамитов Р.А., Файзуллин И.Н., Кадыров Р.Р., Юсупов И.Г., Правдюк А.Н., Андреев В.А., Жиркеев А.С.; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть». - № 2003108492/03; заявл. 26.03.03; опубл. 27.10.04, Бюл. № 30.

26. Пат. 2283422 Российская Федерация, Е 21 В 33/138. Способ изоляции зон водопритока в скважине [Текст] /Кадыров Р.Р., Г.Н Фархутдинов, Д.К. Хасанова, А.К. Сахапова, В.А. Андреев; заявитель и патентообладатель ОАО «Татнефть».-№ 2005106959; заявл. 16.03.025 опубл. 10.09.06, Бюл. № 25.

10 -

Отпечатано в секторе оперативной полиграфии
института «ТатНИПИнефть» ОАО «Татнефть»
тел.: (85594) 78-656, 78-565

Подписано в печать 24.04.2009 г.
Заказ №24040901 Тираж 100 экз.